

**Untersuchung von Zustandsgrößen als
Invarianten einer molekularen Symmetriegruppe
bei substituierten Äthanen**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dirk Meinköhn
aus Hamburg

Berlin 1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Untersuchung von Zustandsgrößen als
Invarianten einer molekularen Symmetriegruppe
bei substituierten Äthanen**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dirk Meinköhn
aus Hamburg

Berlin 1973



1. Gutachter: Prof.Dr.E.Ruch
2. Gutachter: Prof.Dr.K.-H.Bennemann

Tag der mündlichen Prüfung:

4. MAI 1973

Herrn Prof.Dr.E.Ruch, an dessen Institut
für Quantenchemie an der Freien Universi-
tät Berlin die vorliegende Arbeit angefer-
tigt wurde, danke ich an dieser Stelle für
die Anregung zur Beschäftigung mit dem The-
ma und für die großzügige Förderung der Ar-
beit

<u>Inhalt:</u>	<u>Seite</u>
1.o Einleitung	1
2.o Beschreibung des Molekülmodells	12
3.o Der erweiterte Trägheitstensor für Moleküle mit 1 Rotor	18
4.o Der erweiterte Trägheitstensor für das verwendete Molekülmodell	24
5.o Eigenschaften des Zustandsintegrals im betrachteten Modell	31
6.o Grenzfall $V(\alpha) = \varphi(\alpha)$	46
7.o Ergebnis für den Grenzfall $V(\alpha) = \varphi(\alpha)$	62
8.o Grenzfall $Z \sim \int_0^{2\pi} d\alpha \cdot e^{-\frac{1}{kT} V(\alpha)}$	71
9.o Bemerkungen zum allgemeinen Fall	91
Anhang	95
Literaturverzeichnis	114

1.0 Einleitung

Für die theoretische Beschreibung einer Reihe von Eigenschaften gewisser Moleküle geht man mit Erfolg von der Vorstellung aus, daß Teile des Moleküls, die man als "Rotoren" bezeichnet, relativ zum Molekülrest rotieren. Man spricht daher von Molekülen mit "innerer Rotation".

Bei der Untersuchung der inneren Rotation hat sich das sog. "fast-starre Molekülmodell" (semi-rigid model) als sehr geeignet erwiesen [7, 8, 9, 13, 14] ⁺⁾ . Dabei bedeutet "fast-starr", daß für das Molekülmodell außer den inneren Rotationen keine weiteren inneren Freiheitsgrade zugelassen sind. Speziell die aus der statistischen Mechanik erhaltenen Formeln für thermodynamische Eigenschaften lassen sich im fast-starren Molekülmodell mit Hilfe des klassischen Zustandsintegrals berechnen, und man stellt fest, daß die experimentellen Messungen mit großer Genauigkeit wiedergegeben werden, wobei man u,U, zur Verbesserung der Genauigkeit noch quantenmechanische Korrekturfaktoren hinzunehmen kann [7] ,

In der Literatur werden 2 Fälle unterschieden: behinderte und freie innere Rotation. Freie innere Rotation ist dadurch gekennzeichnet, daß außerhalb der Bindungsachse, um die die innere Rotation stattfindet, keine weitere Wechselwirkung zwischen Molekülrest und Rotor auftritt. Für die Berechnung der Zustandssumme bzw. des Zustandsintegrals gilt:

- 1.) Sowohl die klassische als auch die quantenmechanische Behandlung der freien inneren Rotation im fast-starren Molekülmodell für Rotoren bzw. Molekülreste mit Symmetrieebenen ist bekannt [1, 2, 3, 14] . Falls sowohl die Rotoren als auch der Molekülrest asymmetrisch sind, ergeben sich Schwierigkeiten dadurch, daß der erweiterte Massenträgheitstensor (Definition vgl. (2.3)) von den Winkeln der inneren Rotation abhängt [23] .

⁺⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern wie [] beziehen sich auf die Literaturliste am Ende der Arbeit, Zahlen in runden Klammern wie () beziehen sich auf Formelnummern dieser Arbeit. Speziell (A) bezieht sich auf den Anhang.

2.) Freie innere Rotation ist eine Idealisierung, d.h. innere Rotation ist stets mehr oder weniger behindert. Hinsichtlich der kinetischen Energie gilt bei behinderter innerer Rotation dasselbe wie das unter (1) Gesagte. Hinzu kommt jedoch, daß es bisher nicht gelungen ist, jene innermolekularen Kräfte (zwischen Molekülrest und Rotor) anzugeben, die die Hinderung der inneren Rotation bewirken. Man nimmt an, daß man die Hinderungskräfte erhält, wenn man die Schrödingergleichung des ganzen Moleküls löst. Das ist bei Molekülen mit innerer Rotation nur näherungsweise möglich [24]. Da jedoch die Hinderungskräfte der inneren Rotation sehr klein sind im Vergleich zu anderen innermolekularen Kräften, war es bisher unmöglich, aus Näherungslösungen der Schrödingergleichung auch nur qualitativ Aufschluß über die Hinderungskräfte der inneren Rotation zu erhalten.

Zur Beschreibung der inneren Rotation ist man deshalb auf physikalisch motivierte Ansätze für die Hinderungskräfte angewiesen. Man nimmt ganz allgemein an, daß sich die Hinderungskräfte aus einem Potential, dem "Hinderungspotential", herleiten lassen. Das Hinderungspotential hat Minima verschiedener Energie, die durch Potentialwälle verschiedener Gestalt, den sog. "Rotationsbarrieren", voneinander getrennt sind. Speziell gibt es bis heute keine Erklärung (trotz sehr vieler Versuche, vgl. dazu [12,22]) für die experimentell festgestellte, relativ kleine Rotationsbarriere des Äthans (sie beträgt etwa 3 kcal/mol - im Vergleich dazu: die thermische Energie kT beträgt 0,6 kcal/mol bei 30°C). Es ist jedoch möglich - wie hier gezeigt werden soll - für die Molekülklasse mit dem Merkmal eines Äthan-ähnlichen Gerüsts Aussagen zu gewinnen, die von der Unkenntnis der Rotationsbarriere des Äthans nicht wesentlich beeinträchtigt werden. Dazu wird vorausgesetzt, daß bei den betrachteten Molekülen eine eindeutige Unterscheidung von Gerüst und Liganden möglich ist. Als "Äthan-ähnlich" - in einem weiteren Sinne - sollen Gerüste bezeichnet werden, die sich aus zwei um die Verbindungsachse gegeneinander rotierenden, 3-zähligen Zentren aufbauen. Dabei ist eine Unterteilung dieser so definierten Klasse von Äthan-ähnlichen Molekülen möglich nach der Art der Atome in den Zentren und nach der Art der Atome auf der Verbindungsachse der beiden Zentren. Somit

werden beispielsweise die folgenden Gerüste als Äthan-ähnlich bezeichnet:



(Skizze 1.1)

Bei einem Vergleich der Moleküle mit Äthan-ähnlichem Gerüst stellt man fest (vgl. dazu [15, 16, 17, 18,]):

- 1.) Die Rotationsbarrieren werden kleiner, wenn der Abstand der beiden Zentren größer wird, wie z.B. für:



(Skizze 1.2)

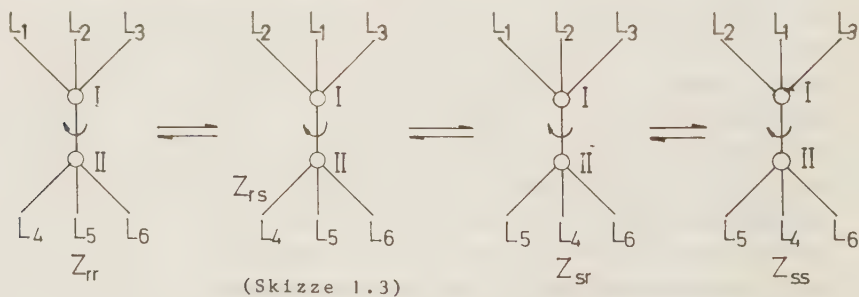
- 2.) Die Rotationsbarrieren ändern sich wenig, falls man - ausgehend von ausschließlich mit Wasserstoff-Liganden besetzten Zentren (z.B. Äthan selbst) - die H-Atome eines Zentrums durch andere Liganden ersetzt.
- 3.) Die Rotationsbarrieren erhöhen sich wesentlich, wenn an beiden Zentren die H-Atome durch größere Liganden ersetzt werden. Ausgehend vom Äthan erhält man Barrieren von über 10 kcal/mol, falls an beiden Zentren je 3 verschiedene Liganden substituiert werden.

Die erwähnten Versuche zur Erklärung der Rotationsbarriere des Äthans haben ergeben [12], daß es nicht möglich ist, die Barriere allein aus der Wechselwirkung der Liganden des einen Zentrums mit den Liganden des anderen Zentrums (die Wechselwirkung der sog. "non-bonded-ligands") herzuleiten. Man kann nur soviel sagen [19, 20, 21], daß die Barriere beim Äthan zu mehr als 50% bestimmt ist durch ligandenunabhängige Wechselwirkungen im Gerüst, die von der Art der Atome in den Zentren und von der Stärke der Bindung der beiden Zentren abhängen (es wird häufig angenommen, daß Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen der Bindung, um die die innere Rotation stattfindet, und den Elektronen der unmittelbar benachbarten Bindungen eine Rolle spielt). Daraus ergibt sich folgender Ansatz [19, 20]:

Die Rotationsbarrieren der Äthan-ähnlichen Moleküle setzen sich additiv aus 2 Beiträgen zusammen, und zwar

- 1.) aus einem ligandenunabhängigen Beitrag, der beim Äthan selbst überwiegt. Dieser Beitrag verringert sich, wenn der Abstand der beiden Zentren vergrößert wird, er läßt sich - mangels genauerer Kenntnis - nur qualitativ im Rahmen einer Fourier-Entwicklung darstellen, wobei die Koeffizienten der Entwicklung experimentell bestimmt werden müssen. Wesentlich ist jedoch die Unabhängigkeit von den Liganden;
- 2.) aus einem Beitrag, der von der direkten Wechselwirkung der Liganden des einen Zentrums mit den Liganden des anderen Zentrums herrührt. Als Wechselwirkungen dieser Art kennt man die van der Waals- und die elektrostatische Wechselwirkung. Eine gewisse Abschätzung dieses Beitrages erhält man über die Betrachtung der Überlappung der van der Waals-Radien der Liganden: Falls sich die Radien überlappen, ist dieser Beitrag überwiegend.

Es gibt physikalische Größen, die durch Beiträge der ersten Art zur Rotationsbarriere nicht wesentlich bestimmt sind. Als Beispiel dazu sollen hier Chiralitätsfunktionen für das thermodynamische Gleichgewicht der folgenden 4 Äthan-ähnlichen Stereoisomere mit innerer Rotation betrachtet werden (das Molekülmodell wird später genauer festgelegt):



Dabei sind I, II die beiden 3-zähligen Zentren, L_i ($i=1, \dots, 6$) die Liganden. Z_{rr} , Z_{rs} , Z_{sr} , Z_{ss} sind die Zustandssummen oder Zustandsintegrale der 4 Stereoisomere, wobei man die mit (sr) bzw. (rs) bezeichneten Stereoisomere erhält, wenn man am Zentrum I bzw.

II des mit (rr) bezeichneten Moleküls 2 beliebige Liganden vertauscht (d.h. eine entsprechende Spiegelung durchführt). Die Bewertung eines Zentrums mit r oder s entspricht einer Unterscheidung von "rechts" und "links" ⁺⁾ . Wegen der inneren Rotation stellen die mit (rr) und (ss) bzw. (rs) und (sr) bezeichneten Moleküle je ein Antipodenpaar dar. Die quantenmechanischen bzw. klassischen Energien von Antipoden stimmen überein und damit gilt:

$$Z_{rr} = Z_{ss} \quad , \quad Z_{rs} = Z_{sr} \quad (1.1)$$

Nach [31, 32] kann man folgende physikalischen Größen F und K untersuchen, wobei deren formale Abhängigkeit von den Ligandeneigenschaften durch die Argumente $L_1, \dots, L_6$ angedeutet wird:

$$F = \frac{1}{2} \ln \frac{Z_{rr} \cdot Z_{ss}}{Z_{rs} \cdot Z_{sr}} = F(L_1, \dots, L_6) \quad (1.2)$$

Wegen (1.1) folgt:

$$F = \frac{1}{2} \ln \frac{Z_{rr} \cdot Z_{ss}}{Z_{rs} \cdot Z_{sr}} = \ln \frac{Z_{rr}}{Z_{rs}} = \ln \frac{(Z_{rr} + Z_{rs}) + (Z_{rr} - Z_{rs})}{(Z_{rr} + Z_{rs}) - (Z_{rr} - Z_{rs})} = \ln \frac{1 + K}{1 - K}$$

$$\text{mit } K = \frac{Z_{rr} - Z_{rs}}{Z_{rr} + Z_{rs}} \quad (1.3)$$

K und F werden den Operationen der Gruppe H von Ligandenpermutationen unterworfen mit:

$$H = H_1 \times H_2 \quad (1.4)$$

d.h. H ist das direkte Produkt der beiden Permutationsgruppen H_1, H_2 mit:

$$H_1 = \{(1), (123), (132), (12), (13), (32)\}$$

$$H_2 = \{(1), (456), (465), (45), (46), (56)\} \quad (1.5)$$

⁺⁾ Falls Übereinstimmung mit der R,S-Nomenklatur von [48] herrschen soll, ist u.U. die Einführung eines Nomenklaturfaktors notwendig (vgl. [31]).

wobei z.B. das Element $(123) \in H$ die Operation beschreibt, bei der die Liganden L_4, L_5, L_6 auf ihren Plätzen bleiben, L_2 auf den Platz von L_1 , L_3 auf den Platz von L_2 , L_1 auf den Platz von L_3 gebracht wird. Dazu soll vorausgesetzt werden, daß nur solche Liganden zulässig sind, für die die Permutationen von H_1 bzw. H_2 eindeutig den Deckoperationen des "nackten" Zentrums I bzw. II als Teil des Gerüsts entsprechen. Nach der oben getroffenen Feststellung überführt eine Spiegelung ein Zentrum von r nach s bzw. umgekehrt, während sich bei einer Drehung nichts ändert. Daraus folgt: Eine gerade Permutation aus H entspricht der Operation Drehung am Zentrum I/ Drehung am Zentrum II bzw. Spiegelung am Zentrum I/ Spiegelung am Zentrum II, so daß F und K in sich übergehen, während eine ungerade Operation aus H der Operation Drehung am Zentrum I/ Spiegelung am Zentrum II bzw. Spiegelung am Zentrum I/ Drehung am Zentrum II entspricht, so daß F und K das Vorzeichen wechseln. Mit Hilfe der alternierenden Untergruppen $A_1 \in H_1$ und $A_2 \in H_2$, definiert durch:

$$A_1 = \{(1), (123), (132)\}$$

$$A_2 = \{(1), (456), (465)\}$$

läßt sich eine Untergruppe $N \in H$ einführen mit:

$$N = \{A_1 \times A_2, (A_1 \times A_2) \cdot (12) \cdot (45)\} \quad (1.6)$$

N ist Normalteiler vom Index 2 in H und enthält alle geraden Permutationen aus H. Unter den Operationen aus N gehen die Funktionen K und F in sich über, während sie unter den ungeraden Permutationen der Nebenklasse von N in H ihr Vorzeichen wechseln, d.h. K und F stellen spezielle Invarianten der Gruppe H dar. Dazu wird hier in Anlehnung an [26,29] folgende Definition der Invarianten getroffen: Eine Funktion $I(x_1, x_2, \dots)$ heißt "Invariante" einer Gruppe G von linearen Transformationen der Variablen $x_1, x_2, \dots$, wenn für jede Operation $g \in G$ gilt:

$$g x_i = x'_i$$

$$g I(x_1, x_2, \dots) = I(x'_1, x'_2, \dots) = c_g I(x_1, x_2, \dots)$$

Die nur von der Operation $g \in G$ abhängigen Konstanten c_g bilden das zur Invarianten gehörige "Faktorensystem". Falls $c_g = 1$ für alle $g \in G$, dann heißt $I(x_1, x_2, \dots)$ "absolute Invariante", andernfalls "relative Invariante" von G .

Die Funktionen K und F sind demnach relative Invarianten der Gruppe H mit einem Faktorensystem, das nur die Zahlen ± 1 enthält. Für die Operationen des Normalteilers N vom Index 2 in H ergibt sich $+1$ als Faktor, für die Operationen seiner Nebenklasse in H ergibt sich -1 als Faktor. Relative Invarianten dieser Art - allerdings mit anderer geometrischer Interpretation - werden von Ruch und Schönhofer [34,35] als "Chiralitätsfunktionen" bezeichnet. Da im folgenden K und F mit Hilfe der Theorie der Chiralitätsfunktionen untersucht werden sollen, wird als Bezeichnung eingeführt: Funktionen, die sich nach der identischen Darstellung von H transformieren, heißen "absolute Invarianten" von H , Funktionen, die sich nach der von K oder F induzierten Darstellung von H transformieren, heißen "Chiralitätsfunktionen". Damit sind K und F selber Chiralitätsfunktionen. Falls im Zentrum I oder II zwei oder mehr Liganden gleich sind, dann ergibt sich:

$$K = 0 \quad , \quad F = 0 \quad (1.7)$$

Die Theorie der Chiralitätsfunktionen [33,34,35] ist eine Theorie der mathematischen Beschreibung von Chiralitätsbeobachtungen. Unter einer Chiralitätsbeobachtung $\mathcal{F}$ an einem Molekül (bzw. an einem Ensemble von Molekülen) versteht man eine Messung, die unabhängig von der räumlichen Lage des Moleküls ist, für Antipoden jedoch einen Meßwert entgegengesetzten Vorzeichens liefert. Falls man annimmt, daß eine geeignete Aufteilung der Moleküle in Gerüst und Liganden möglich ist, kann man die Chiralitätsbeobachtung $\mathcal{F}$ für eine ganze Klasse von Molekülen gleichen Gerüsts untersuchen, wobei sich die Moleküle der Klasse nur in der Ligandenbesetzung unterscheiden. Bezeichnet man die Liganden mit $L_1, L_2, \dots$, dann kann man $\mathcal{F}$ als formale Funktion der Liganden auffassen:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}(L_1, L_2, \dots) \quad (1.8)$$

Nimmt man weiter an, daß Art und Befestigung der Liganden an den Gerüstplätzen eine homomorphe Abbildung der Gerüstsymmetriegruppe $\mathcal{G}$ auf eine gewisse Gruppe $\mathcal{H}$ von Ligandenpermutationen zu lassen, dann kann man $\mathcal{F}$ bzw. Näherungsansätze für $\mathcal{F}$ als Invarianten der Gruppe $\mathcal{H}$ untersuchen. Die Permutationsgruppe $\mathcal{H}$ ist als homomorphes Bild der Gerüstsymmetriegruppe $\mathcal{G}$ durch die Molekülstruktur bestimmt.

Ohne die Auffassung von $\mathcal{F}$ als formaler Chiralitätsfunktion nach (1.8) aufzugeben, lassen sich bereits Folgerungen für die Struktur von Näherungsansätzen geben, die im sog. "2.Näherungsverfahren", welches weiter unten beschrieben wird, abgeleitet werden.

Erst bei Vorgabe einer Theorie der betrachteten physikalischen Beobachtung $\mathcal{F}$ (welche natürlich auf der Grundlage der Aufteilung des Moleküls in Gerüst und Liganden interpretiert wird). läßt sich die formale Ligandenbezeichnung L deuten als Menge der unabhängigen physikalischen Eigenschaften $\mu, \nu, \dots$ des Liganden, mit deren Hilfe sein Einfluß auf die Beobachtung $\mathcal{F}$ beschrieben wird, d.h. aus der formalen Abhängigkeit von den Liganden wird eine funktionale Abhängigkeit von den Ligandeneigenschaften $\mu, \nu, \dots$:

$$\mathcal{F}(L_1, L_2, \dots) \longrightarrow F(\mu_1, \nu_1, \dots, \mu_2, \nu_2, \dots) \quad (1.9)$$

Formal entspricht demnach ein Molekül einer bestimmten Besetzung des Gerüsts mit Liganden $L_1, L_2, L_3, \dots$; für die konkrete physikalische Beobachtung $\mathcal{F}$ im Rahmen der vorgegebenen Theorie entspricht das Molekül einer bestimmten Gesamtheit von Verteilungen (die entsprechend den Modellannahmen diskret oder kontinuierlich sein können) der physikalischen Eigenschaften $\mu, \nu, \dots$ auf das Gerüst.

Wie Ruch und Schönhofer für Chiralitätsfunktionen als Invarianten unter den Operationen einer durch die Molekülstruktur bestimmten Gruppe $\mathcal{H}$ von Ligandenpermutationen gezeigt haben, lassen sich in bezug auf eine Chiralitätsbeobachtung $\mathcal{F}$ bei geeigneten Modellannahmen für die ganze Molekülklasse gültige Aussagen machen, die ausschließlich von der Struktur von $\mathcal{F}$ bestimmt sind, nicht jedoch von mathematischen Verfahren und Näherungsansätzen für die Beschreibung von $\mathcal{F}$.

Die Chiralitätsbeobachtung $\mathcal{F}$ hängt wesentlich ab von der Struktur der Verteilungen der physikalischen Ligandeneigenschaften auf das Gerüst. Um qualitative Aussagen der erwähnten Art zu erhalten, kann man mit Erfolg versuchen (vgl. [30]), die physikalische Beobachtung $\mathcal{F}$ - als Invariante der durch die Molekülstruktur bestimmten Permutationsgruppe $\mathcal{H}$ - zu beschreiben durch solche Strukturparameter der Verteilungen der Ligandeneigenschaften $\mu, \nu, \dots$, welche selber Invarianten unter $\mathcal{H}$ sind. Dazu werden in den Arbeiten von Ruch und Schönhofer zwei grundsätzliche Konstruktionen von Näherungen diskutiert

- 1.) Im 1. Näherungsverfahren wird die Existenz eines globalen Ligandenparameters λ vorausgesetzt, so daß der Einfluß jedes Liganden ausschließlich durch ein zugeordnetes λ beschrieben wird. Es gilt dann entsprechend (1.9) für eine Chiralitätsbeobachtung $\mathcal{F}$:

$$\mathcal{F}(L_1, L_2, \dots) \longrightarrow F(\lambda_1, \lambda_2, \dots) \quad (1.10)$$

Falls mehrere unabhängige Ligandeneigenschaften $\mu, \nu, \dots$ die Chiralitätsbeobachtung bestimmen, ist der globale Parameter λ eine nicht-umkehrbare Funktion dieser Eigenschaften:

$$\lambda = \lambda(\mu, \nu, \dots) \quad (1.11)$$

Unabhängig von der speziellen Natur des globalen λ -Parameters gibt es für jedes Molekül ein von der Gerüstsymmetrie bestimmtes Polynom $\chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$ niedrigsten Grades n in den λ_i , das die Eigenschaften einer Chiralitätsfunktion hat.

Das Polynom χ stellt einen Strukturparameter der Verteilung der λ -Werte auf die Gerüstplätze des Moleküls dar, wobei χ eine Invariante unter der Gruppe $\mathcal{H}$ der Symmetrietransformationen des Gerüsts ist.

Es gibt eine Kategorie von Molekülklassen (nämlich Moleküle der Kategorie a nach [35]), welche sich dadurch auszeichnen, daß sich $\chi(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$ als Produkt von Differenzen $(\lambda_i - \lambda_j)$ schreiben läßt. Da χ selber Chiralitätsfunktion von $\mathcal{H}$ ist, gilt demnach für eine beliebige Chiralitätsfunktion F in der Form eines Polynoms vom Grade N in den λ_i :

$$F = T \chi \quad (1.12)$$

wobei T ein absolut-invariantes Polynom vom Grade $(N-n)$ ist; d.h. für ein Molekül der Kategorie a sind die Nullstellen von χ identisch mit den achiralen Nullstellen einer beliebigen Chiralitätsfunktion von $\mathcal{H}$. χ ist daher für Molekülklassen der Kategorie a der einzige elementare Strukturparameter der Verteilung der Ligandeneigenschaft λ auf das Gerüst, welcher selbst eine Chiralitätsfunktion unter den Operationen der Gruppe $\mathcal{H}$ ist. Nach [26, 29] bezeichnet diesen Sachverhalt die Feststellung, daß die sog. "Integritätsbasis" der Chiralitätsfunktionen als Invarianten von $\mathcal{H}$ für Moleküle der Kategorie a nur aus einem Element besteht. Mit Hilfe des Vorzeichens von χ ist eine willkürfreie Klassifizierung der Verteilung der λ -Werte auf die Gerüstplätze nach "rechts" bzw. "links" möglich.

Falls F kein Polynom in den λ_i ist, kann man F so entwickeln (in [33, 34] wird die Entwicklung nach Taylor und die Entwicklung nach orthogonalen Polynomen diskutiert), daß sich jede Ordnung der Entwicklung als Polynom in den λ_i ergibt. Dann gilt (1.12) für eine beliebige Ordnung der Entwicklung, so daß folgt:

$$F = \tilde{T} \cdot \chi \quad (1.13)$$

mit einer absolut-invarianten Funktion $\tilde{T}$, die in Form einer Reihe gegeben ist. In $\tilde{T}$ gehen die speziellen Eigenschaften der Funktion F ein.

2.) Im 2. Näherungsverfahren wird die Struktur desjenigen Ansatzes diskutiert, in dem eine beliebige Chiralitätsfunktion F einer Molekülklasse durch eine Linearkombination von Funktionen $f(L_{i_1}, L_{i_2}, \dots)$ approximiert wird, wobei die Funktionen f von einer für die Molekülklasse charakteristischen Minimalzahl von Liganden abhängen. Das entspricht einer Approximation von F durch eine Linearkombination von gewissen Chiralitätsbeobachtungen für Moleküle dieser Klasse mit einer Maximalzahl von identischen Liganden.

Für das hier behandelte Molekülmodell sind die Funktionen K und F nach (1.3) Invarianten der Gruppe H (vgl. (1.4) von Ligandenpermutationen, wobei H das isomorphe Bild der "Gerüstsymmetriegruppe" G ist, die sich hier ergibt als direktes Produkt der Gruppe der Drehungen und Spiegelungen, die das "nackte" Zentrum I

bzw. II in sich überführen. Demnach ist H durch die Molekülstruktur bestimmt.

Wie schon erwähnt, läßt sich die Theorie der Chiralitätsfunktionen unmittelbar anwenden. Das Polynom niedrigsten Grades entsprechend dem 1. Näherungsverfahren ergibt sich zu:

$$\chi = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \cdot \chi(\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) \quad (1.14)$$

mit der Vandermondeschen Determinanten

$$\chi = \chi(x_1, x_2, x_3) = (x_1 - x_2)(x_1 - x_3)(x_2 - x_3)$$

Damit besteht die Klasse der Moleküle mit "Äthan-ähnlichem" Gerüst aus Molekülen der Kategorie a. Die Funktionen K und F werden von der Chiralität der beiden Zentren bestimmt.

Nach dem 2. Näherungsverfahren ergeben sich als Funktionen einer Minimalzahl von Liganden L_i sog. "4-Ligandenfunktionen", d.h. Funktionen von den Eigenschaften von 4 Liganden, wobei je 2 Liganden vom Zentrum I bzw. II stammen.

In dieser Arbeit wird für die Größen Z_{rr} etc. das klassische Zustandsintegral genommen. Die dazu notwendige Integration über den Winkel der inneren Rotation ist sehr kompliziert, für die betrachteten Moleküle mit asymmetrischem Rotor und asymmetrischem Molekülrest läßt sie sich nicht geschlossen durchführen. Es wird gezeigt, daß man bei der Untersuchung der Chiralitätsfunktionen K und F zu qualitativen, von der Struktur der Verteilung der Ligandeneigenschaften bestimmten Aussagen kommt, ohne die Integration auszuführen.

Im Sinne des 1. Näherungsverfahrens nach [33,34] werden unter verschiedenen Annahmen die absolut-invarianten Funktionen $\tilde{T}$ nach (1.13) für die Funktionen K und F ermittelt und gezeigt, daß die Integration nur noch für die Bestimmung gewisser ligandenunabhängiger (im allgemeinen Fall absolut-invarianter) Koeffizienten in $\tilde{T}$ von Bedeutung ist, wobei sich die Integrale als sog. "modifizierte" Besselfunktionen erweisen, die tabelliert sind.

Es werden globale Ligandenparameter ermittelt, die im Sinne von (1.11) von mehr als einer Ligandeneigenschaft abhängen. Für die Chiralitätsfunktionen K und F wird - zusätzlich zur Chiralitätsfunktion χ als elementarem Strukturparameter die Bedeutung von

gewissen elementaren, absolut-invarianten Strukturparametern der Verteilung der Ligandeneigenschaft auf das Gerüst aufzeigt. Diese erweisen sich als bis auf Ligandenpermutationen bestimmte Polarkoordinaten des Schwerpunkts der Verteilung auf den Molekülrest bzw. Rotor, d.h. sie erweisen sich als geometrisch interpretierbar.

Im Sinne des 2. Näherungsverfahrens nach [33,34] werden Linearkombinationen von 4-Ligandenfunktionen angegeben, die die betrachteten Chiralitätsfunktionen bereits sehr gut approximieren. Die Integration des Zustandsintegrals erweist sich als Mittelung dieser Linearkombinationen über eine gewisse absolut-invariante Verteilungsfunktion.

Insgesamt wird der große Vorteil der Betrachtung von Chiralitätsfunktionen ersichtlich, der darin liegt, daß durch sie bestimmte Aussagen weitgehend qualitativ zu erhalten sind ohne eine - wie im Falle des Zustandsintegrals die Integration selbst - häufig komplizierte vollständige Berechnung mit Näherungen ohne Bezug zur Struktur der untersuchten Größen.

2.0 Beschreibung des Molekülmodells

Für die weitere Untersuchung werden folgende Annahmen gemacht:

- 1.) Das Molekülmodell kennzeichnet ein fast-starres Gerüst mit 2 dreizähligen Zentren I, II, wobei als einziger innerer Freiheitsgrad Rotation der beiden Zentren gegeneinander um die Verbindungsachse zugelassen ist. Zwischen den beiden Zentren I, II können noch weitere Atome liegen, was im folgenden jedoch nicht berücksichtigt wird, da sich alle Aussagen unmittelbar auf diesen Fall erweitern lassen. Der Winkel der Verdrehung der beiden Zentren gegeneinander ("Winkel der inneren Rotation") wird mit α bezeichnet.
- 2.) Die Liganden haben eine Spiegelebene, als "Ligandenplätze" werden die Massenschwerpunkte der Liganden angenommen. Dabei ist jeder Ligand so am entsprechenden Zentrum angebracht, daß seine Spiegelebene mit derjenigen Spiegelebene des Zentrums

zusammenfällt, die seinen Platz enthält. Damit läßt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Symmetrieeoperationen an den beiden Zentren und Ligandenpermutationen herstellen. Die Bindungslängen und Bindungswinkel am Zentrum I bzw. II werden als gleich angenommen, so daß die Liganden eines Zentrums in einer Ebene senkrecht zur Achse der inneren Rotation liegen.

- 3.) Das Potential $V(\alpha)$ der innermolekularen Wechselwirkungen setzt sich additiv aus 2 Anteilen $\varphi(\alpha)$ und $\tilde{V}(\alpha)$ zusammen. $\varphi(\alpha)$ ist ligandenunabhängig und überwiegt beim Äthan. $\tilde{V}(\alpha)$ stellt die potentielle Energie der Wechselwirkung der "non-bonded" -Liganden dar, und zwar in der Form einer Summe von Wechselwirkungstermen von je 2 Liganden in Abhängigkeit von deren Abstand.
- 4.) Die Zustandssummen werden durch die klassischen Zustandsintegrale ersetzt.

Mit diesem Molekülmodell kann eine ganze Klasse von Molekülen behandelt werden, die sich in der Ligandenbesetzung oder in den Atomen in den beiden Zentren unterscheiden.

Das Molekül hat damit im Modell 7 Freiheitsgrade, nämlich:

3 Freiheitsgrade der Translation des gesamten Moleküls,
 3 " " Rotation " " " ,"

(auch äußere Rotation genannt)

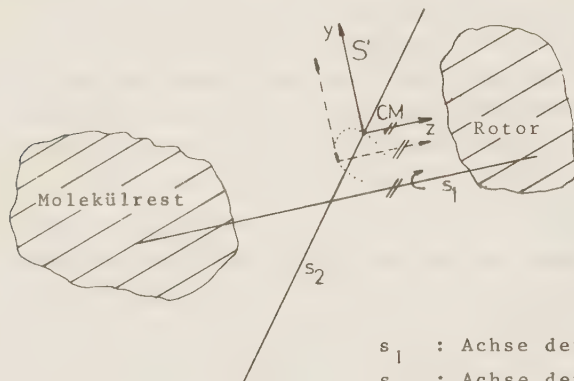
1 Freiheitsgrad der inneren Rotation.

Zur Beschreibung der Bewegung des Moleküls werden 2 Koordinatensysteme eingeführt: ein raumfestes und ein mitbewegtes. Wählt man für den Ursprung des mitbewegten Koordinatensystems den Massenschwerpunkt des gesamten Moleküls, dann gibt es in bezug auf dieses System keine Kopplung zwischen der Translation und den übrigen Bewegungen des Moleküls, d.h. die translatorische Energie des Moleküls ist additiv, und man erhält im gesamten Zustandsintegral ein translatorisches Zustandsintegral als Faktor. Die translatorischen Zustandsintegrale zweier Stereoisomere sind gleich und kürzen sich im Quotienten

$$\frac{Z_{rr}}{Z_{rs}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{Z_{rr} - Z_{rs}}{Z_{rr} + Z_{rs}}$$

heraus. Im folgenden werden daher nur die Zustandsintegrale für äußere und innere Rotation ermittelt, d.h. es werden nur die verbleibenden 4 Freiheitsgrade berücksichtigt.

Wenn die Translation des Molekülschwerpunkts absepariert ist, kann man die Rotation des Moleküls von einem raumfesten Koordinatensystem S mit Ursprung im Massenschwerpunkt CM des Moleküls aus untersuchen. Dazu die folgende Skizze einer Massenverteilung:



(Skizze 2.1)

(ohne Unterscheidung von Gerüst und Liganden)

- s_1 : Achse der inneren Rotation
- s_2 : Achse der äußeren Rotation
- CM : Massenschwerpunkt des gesamten Moleküls

Zur Beschreibung der Rotation des Moleküls gegenüber dem Koordinatensystem S wird ein mitbewegtes, kartesisches Koordinatensystem S' (x, y, z) mit Ursprung im Schwerpunkt CM eingeführt, so daß S' gegenüber S mit der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega} \{ \omega_x, \omega_y, \omega_z \}$ rotiert. Speziell sei die z -Achse von S' stets parallel zu s_1 (die x, y -Achsen werden später genauer festgelegt). Wegen der inneren Rotation des asymmetrischen Rotors um die Achse s_1 verändert der Schwerpunkt CM seine Lage: der Schwerpunkt beschreibt eine geschlossene Kurve relativ zum Molekülrest. $\vec{\omega}$ wird so gewählt, daß der Molekülrest zu S' eine zirkulatorische Bewegung ausführt: ein Koordinatensystem, in dem der Molekülrest ruht, hat daher gegenüber S' die Winkelgeschwindigkeit 0. D.H. für die obige Skizze, daß das Koordinatensystem S' entlang der Bahn des Schwerpunkts achsenparallel verschoben wird. Damit beschreibt $\vec{\omega}$ die Winkelgeschwindigkeit der äußeren Rotation.

Die innere Rotation ist definitionsgemäß die Drehung des Rotors relativ zum Molekülrest, ihre Winkelgeschwindigkeit bezüglich

des Molekülrests sei $\vec{\alpha}$, d.h. $\vec{\alpha}$ ist die Winkelgeschwindigkeit eines Koordinatensystems, in dem der Rotor ruht, gegenüber S' . Damit folgt:

$$\vec{\alpha} = \{0, 0, \dot{\alpha}\} \quad (2.1)$$

Zur z-Komponente $\dot{\alpha}$ von $\vec{\alpha}$ gibt es die generalisierte Koordinate $q_1 = \alpha$ (mit $0 \leq \alpha \leq 2\pi$), den Winkel der inneren Rotation ($\alpha = 0$ wird später noch genauer festgelegt), und den generalisierten Impuls $p_\alpha = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \dot{\alpha}}$, wobei E_{kin} die kinetische Energie des Moleküls mit 4 Freiheitsgraden darstellt. Zu den Komponenten $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ von $\vec{\omega}$ gibt es die generalisierten Impulse

$$L_x = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \omega_x}, \quad L_y = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \omega_y}, \quad L_z = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \omega_z} \quad (2.2)$$

zu denen jedoch keine kanonisch konjugierte Variablen existieren, d.h. $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ sind nicht integrabel. Man wählt daher die 3 Eulerschen Winkel $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ von S' gegenüber S als generalisierte Koordinaten. Die dazu kanonisch konjugierten Impulse $p_{\theta_1}, p_{\theta_2}, p_{\theta_3}$ kann man durch eine lineare Transformation mit nichtverschwindender, endlicher Funktionaldeterminante J aus den L_x, L_y, L_z erhalten, wobei die Transformationskoeffizienten nur von den Eulerschen Winkeln $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ abhängen. Damit gilt für die gesamte Energie E des Moleküls in den 4 Freiheitsgraden (für allgemeine Untersuchungen des Zustandsintegrals werden die Indizes rr bzw. rs nicht gesetzt):

$$E = E_{\text{kin}} + V(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{ij} G_{ij}(\alpha) \omega_i \omega_j + V(\alpha)$$

$$\text{mit } \omega_1 = \omega_x, \quad \omega_2 = \omega_y, \quad \omega_3 = \omega_z, \quad \omega_4 = \dot{\alpha} \quad (2.3)$$

$G_{ij}(\alpha)$ = Matrix des erweiterten Trägheitstensors

$V(\alpha)$ = potentielle Energie d. innermolekularen Bewegung

Als Hamiltonfunktion E ergibt sich:

$$E = E(q, p) = E_{\text{kin}}(\alpha, p) + V(\alpha) \quad (2.4)$$

mit p als Abkürzung für die kanonischen Impulse $p_{\theta_1}, p_{\theta_2}, p_{\theta_3}, p_\alpha$ und q als Abkürzung für die kanonisch-konjugierten Koordinaten $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \alpha$.

Wenn man statt der generalisierten Impulse $p_{\theta_1}, p_{\theta_2}, p_{\theta_3}, p_{\kappa}$ die Impulse L_i ($i=1, \dots, 4$) im Zustandsintegral verwendet, dann muß man in dessen Integranden die erwähnte Funktionaldeterminante $f(q)$ als Faktor berücksichtigen.

Für das Zustandsintegral gilt demnach :

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^4} \int d^4p d^4q \bar{e}^{\frac{1}{kT} E(p,q)} \\ = \frac{1}{(2\pi\hbar)^4} \int d^4p d^4q \cdot f(q) \cdot \bar{e}^{\frac{1}{kT} \sum_{ij} (G^{-1}(\alpha))_{ij} L_i L_j} \cdot \bar{e}^{\frac{1}{kT} V(\alpha)} \quad (2.5)$$

mit $\hbar$ = Plancksches Wirkungsquantum

k = Boltzmannsche Konstante

T = Temperatur

L = Abkürzung für die Impulse $L_1 = L_x, L_2 = L_y, L_3 = L_z, L_4 = p_{\kappa}$

Als Integrationsgebiet hat man :

$$0 \leq L_i < \infty \quad (i=1, \dots, 4)$$

$$0 \leq \theta_3 < \pi$$

$$0 \leq \theta_1, \theta_2, \alpha < 2\pi$$

Die Integration über die Impulse läßt sich sofort ausführen, und man erhält das sog. "Konfigurationsintegral", das aus der kinetischen Gastheorie bekannt ist. Im Konfigurationsintegral treten nur noch Integrationen über die Ortsvariablen auf. Zum Beweis wird folgendes Integral betrachtet :

$$A = \int d^4x \bar{e}^{-\beta \sum_{ij}^{44} \alpha_{ij} x_i x_j}$$

$\sum_{ij}^{44} \alpha_{ij} x_i x_j$ sei eine positiv definite Form. Damit folgt für die Determinante der Koeffizientenmatrix der Form :

$$\det(\alpha) > 0 \quad (2.6)$$

Jede quadratische Form läßt sich auf eine Summe von Quadraten transformieren, d.h. es gibt eine lineare Transformation

$$x_i = a_{ip} x'_p \quad \text{mit} \quad \det(a) \neq 0$$

so daß folgt:

$$\sum_{i,j}^{1,4} \alpha_{ij} x_i x_j = \sum_{p,q}^{1,4} x'_p x'_q \delta_{pq} = \sum_p^{1,4} x_p'^2$$

$$\sum_{i,j}^{1,4} \alpha_{ij} a_{ip} a_{jq} = \delta_{pq}$$

$$\det(\alpha) \cdot (\det(a))^2 = 1 \quad \longrightarrow \quad |\det(a)| = \frac{1}{(\det(\alpha))^{1/2}}$$

Führt man diese Transformation für die Integrationsvariablen von A durch, dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} A &= \int_0^\infty dx' |\det(a)| e^{-\beta \sum_i^{1,4} x_i'^2} = |\det(a)| \left(\frac{\pi}{4\beta} \right)^2 \\ &= \left(\frac{\pi}{4\beta} \right)^2 \frac{1}{(\det(\alpha))^{1/2}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die Matrix des erweiterten Trägheitstensors G ist symmetrisch, und es gibt daher ein Hauptachsensystem. Die Eigenwerte der Matrix von G sind alle positiv, da sie Hauptträgheitsmomente des Moleküls darstellen. Damit ist stets $\det G(\alpha) > 0$, und es folgt für das Konfigurationsintegral:

$$Z = \frac{(kT)^2}{(16\pi^2)\hbar^4} \int d^4q e^{-\frac{1}{kT} V(\alpha)} \sqrt{\det G(\alpha)} f(q) \quad (2.8)$$

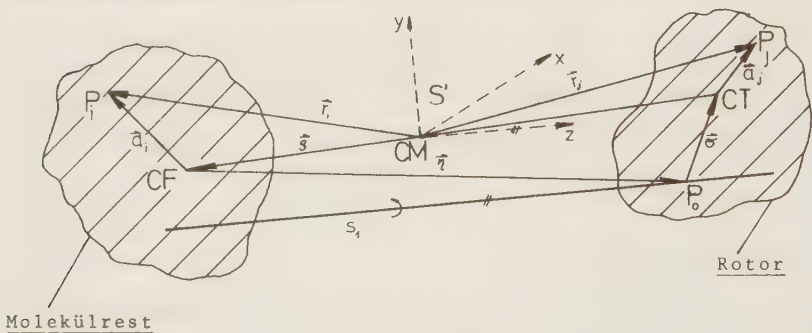
Bei der Berechnung des Zustandsintegrals entfällt daher die Inversion des Trägheitstensors.

Da nur ein innerer Freiheitsgrad in diesem Molekülmodell zugelassen ist, hängt V als potentielle Energie der innermolekularen Bewegung nur von der generalisierten Koordinate α ab, die die innere Rotation beschreibt. Ebenso gilt, daß die Massenverteilung im Molekül - und damit der Trägheitstensor - nur von α abhängen kann. Die Integration über die übrigen 3 generalisierten Koordinaten läßt sich ausführen und ergibt einen Zahlenfaktor (vgl. [3]). Da später nur Quotienten von Zustandsintegralen betrachtet werden,

interessieren konstante Faktoren nicht, und es gilt:

$$Z \sim \int_0^{2\pi} d\alpha \, e^{\frac{i}{kT} V(\alpha)} \cdot \sqrt{\det G(\alpha)} \quad (2.9)$$

3.0 Der erweiterte Trägheitstensor für Moleküle mit 1 Rotor



Skizze (3.1)

(ohne Unterscheidung
von Gerüst und Liganden)

- CM Schwerpunkt des gesamten Moleküls
- CT Schwerpunkt des Rotors
- CF Schwerpunkt des Molekülrests
- P₀ Punkt auf der Achse der inneren Rotation (P₀ wird später so gewählt, daß $\vec{\sigma}$ senkrecht auf der Achse der inneren Rotation steht)

Mit $\frac{\partial}{\partial t}$ bzw. $\frac{\partial'}{\partial t}$ wird die Differentiation nach der Zeit im raumfesten Koordinatensystem S bzw. im mitbewegten Koordinatensystem S' bezeichnet. Dann gilt bekanntlich:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{r} = \frac{\partial'}{\partial t} \vec{r} + \vec{\omega} \times \vec{r}$$

Sei $\vec{r}_i$ bzw. $\vec{r}_j$ der Ortsvektor eines Massenpunktes P_i bzw. P_j des Molekülrests bzw. des Rotors und bezeichne $\frac{\partial}{\partial t}$ bzw. $\frac{\partial'}{\partial t}$ die Differentiation nach der Zeit in einem Koordinatensystem, in dem der Molekülrest bzw. der Rotor ruht, dann gilt wegen der Definition

Unter Beachtung der Schwerpunkteigenschaften von CF bzw. CT folgt:

$$\begin{aligned}
 (\vec{\omega}, I^{CM} \vec{\omega}) &= \\
 &= \sum_i m_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)^2 + \sum_j m_j (\vec{\omega} \times \vec{r}_j)^2 = \\
 &= \sum_i m_i [(\vec{\omega} \times \vec{s}) + (\vec{\omega} \times \vec{a}_i)]^2 + \sum_j m_j [\vec{\omega} \times \vec{s} + \vec{\omega} \times \vec{\eta} + \vec{\omega} \times \vec{\sigma} + \vec{\omega} \times \vec{a}_j]^2 = \\
 &= \sum_i m_i [(\vec{\omega} \times \vec{s})^2 + (\vec{\omega} \times \vec{a}_i)^2] + \sum_j m_j [(\vec{\omega} \times \vec{s})^2 + (\vec{\omega} \times \vec{\eta})^2 + (\vec{\omega} \times \vec{\sigma})^2 + (\vec{\omega} \times \vec{a}_j)^2 + \\
 &\quad + 2(\vec{\omega} \times \vec{s})(\vec{\omega} \times \vec{\eta} + \vec{\omega} \times \vec{\sigma}) + 2(\vec{\omega} \times \vec{\eta})(\vec{\omega} \times \vec{\sigma})]
 \end{aligned}$$

Mit $\vec{s} = -\frac{M_T}{M}(\vec{\eta} + \vec{\sigma})$ und $\frac{M_T M_F}{M} = M_T - \frac{M_T^2}{M}$ gilt:

$$\begin{aligned}
 (\vec{\omega}, I^{CM} \vec{\omega}) &= \sum_i m_i (\vec{\omega} \times \vec{a}_i)^2 + \sum_j m_j (\vec{\omega} \times \vec{a}_j)^2 + \\
 &\quad + \left(M \frac{M_T^2}{M^2} + M_T - 2 M_T \frac{M_T}{M} \right) ((\vec{\omega} \times \vec{\eta})^2 + (\vec{\omega} \times \vec{\sigma})^2 + 2(\vec{\omega} \times \vec{\eta})(\vec{\omega} \times \vec{\sigma}))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\vec{\omega}, I^{CM} \vec{\omega}) &= \sum_i m_i (\vec{\omega} \times \vec{a}_i)^2 + \sum_j m_j (\vec{\omega} \times \vec{a}_j)^2 \\
 &\quad + \frac{M_T M_F}{M} ((\vec{\omega} \times \vec{\eta})^2 + (\vec{\omega} \times \vec{\sigma})^2 + 2(\vec{\omega} \times \vec{\eta})(\vec{\omega} \times \vec{\sigma}))
 \end{aligned}$$

(3.6)

Die Differentiationen nach der Zeit sollen in S' ausgeführt werden. Dann gilt unter Beachtung von $\vec{s} = -\frac{M_T}{M}(\vec{\eta} + \vec{\sigma})$ und (3.1):

$$\vec{r}_i = \vec{s} + \vec{a}_i = -\frac{M_T}{M}(\vec{\eta} + \vec{\sigma}) + \vec{a}_i \longrightarrow \vec{\dot{r}}_i = -\frac{M_T}{M}(\vec{\dot{\alpha}} \times \vec{\sigma})$$

$$\vec{r}_j = \vec{s} + \vec{\eta} + \vec{\sigma} + \vec{a}_j = \frac{M_F}{M}(\vec{\eta} + \vec{\sigma}) + \vec{a}_j \longrightarrow \vec{\dot{r}}_j = \frac{M_F}{M}(\vec{\dot{\alpha}} \times \vec{\sigma}) + (\vec{\dot{\alpha}} \times \vec{a}_j)$$

Somit folgt:

$$\begin{aligned}
 2E_{kin} - (\vec{\omega}, \mathbb{I}^{cm} \vec{\omega}) &= \sum_i m_i (\dot{r}_i^2 + 2\vec{r}_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)) + \sum_j m_j (\dot{r}_j^2 + 2\vec{r}_j (\vec{\omega} \times \vec{r}_j)) \\
 &= \frac{M_F \cdot M_T}{M} (\vec{\alpha} \times \vec{\Theta})^2 + 2 \frac{M_F \cdot M_T}{M} (\vec{\alpha} \times \vec{\Theta}) (\vec{\omega} \times \vec{\eta}) + (\vec{\omega} \times \vec{\Theta}) + \\
 &\quad + \sum_j m_j [(\vec{\alpha} \times \vec{a}_j)^2 + 2(\vec{\alpha} \times \vec{a}_j) (\vec{\omega} \times \vec{a}_j)]
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Man erhält mit (3.6) insgesamt:

$$\begin{aligned}
 2E_{kin} &= \sum_i m_i (\vec{\omega} \times \vec{a}_i)^2 + \sum_j m_j [(\vec{\omega} \times \vec{a}_j)^2 + (\vec{\alpha} \times \vec{a}_j)^2 + 2(\vec{\alpha} \times \vec{a}_j) (\vec{\omega} \times \vec{a}_j) + \\
 &\quad + \frac{M_F \cdot M_T}{M} [(\vec{\omega} \times \vec{\eta})^2 + (\vec{\omega} \times \vec{\eta})^2 + 2(\vec{\omega} \times \vec{\eta}) (\vec{\omega} \times \vec{\Theta}) + (\vec{\alpha} \times \vec{\Theta})^2 + \\
 &\quad + 2(\vec{\alpha} \times \vec{\Theta}) (\vec{\omega} \times \vec{\eta}) + 2(\vec{\alpha} \times \vec{\Theta}) (\vec{\omega} \times \vec{\Theta})] \\
 2E_{kin} &= \sum_i m_i (\vec{\omega} \times \vec{a}_i)^2 + \sum_j m_j [(\vec{\omega} \times \vec{a}_j) + (\vec{\alpha} \times \vec{a}_j)]^2 + \\
 &\quad + \frac{M_F \cdot M_T}{M} [(\vec{\omega} \times \vec{\eta}) + (\vec{\omega} \times \vec{\Theta}) + (\vec{\alpha} \times \vec{\Theta})]^2
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Aus dieser Darstellung von E_{kin} ersieht man unmittelbar, daß E_{kin} ausschließlich rotatorische Energie ist. Es tritt die bekannte "reduzierte Masse" M_{red} auf:

$$M_{red} = \frac{M_F \cdot M_T}{M} \tag{3.9}$$

Die kinetische Energie läßt sich als bilineare Form in den Komponenten der Winkelgeschwindigkeiten $\vec{\omega}$ und $\vec{\alpha}$ darstellen. Die Koeffizientenmatrix der Form ist dann definitionsgemäß die Matrix des erweiterten Trägheitstensors G .

Mit Hilfe der Lagrangeschen Identität ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 2E_{\text{kin}} = & \omega_x^2 \left[\sum_i m_i (a_{ix}^2 + a_{iz}^2) + \sum_j m_j (a_{jy}^2 + a_{jz}^2) + M_{\text{red}} ((\eta_x + \sigma_x)^2 + (\eta_z + \sigma_z)^2) \right] + \\
 & + \omega_y^2 \left[\sum_i m_i (a_{ix}^2 + a_{iz}^2) + \sum_j m_j (a_{jx}^2 + a_{jz}^2) + M_{\text{red}} ((\eta_x + \sigma_x)^2 + (\eta_z + \sigma_z)^2) \right] + \\
 & + \omega_z^2 \left[\sum_i m_i (a_{ix}^2 + a_{iy}^2) + \sum_j m_j (a_{jx}^2 + a_{jy}^2) + M_{\text{red}} ((\eta_x + \sigma_x)^2 + (\eta_y + \sigma_y)^2) \right] + \\
 & + \dot{\alpha}^2 \left[\sum_j m_j (a_{jx}^2 + a_{jy}^2) + M_{\text{red}} (\sigma_x^2 + \sigma_y^2) \right] - \\
 & - 2\omega_x \omega_y \left[\sum_i m_i a_{ix} a_{iy} + \sum_j m_j a_{jx} a_{jy} + M_{\text{red}} (\eta_x + \sigma_x)(\eta_y + \sigma_y) \right] - \\
 & - 2\omega_x \omega_z \left[\sum_i m_i a_{ix} a_{iz} + \sum_j m_j a_{jx} a_{jz} + M_{\text{red}} (\eta_x + \sigma_x)(\eta_z + \sigma_z) \right] - \\
 & - 2\omega_y \omega_z \left[\sum_i m_i a_{iy} a_{iz} + \sum_j m_j a_{jy} a_{jz} + M_{\text{red}} (\eta_y + \sigma_y)(\eta_z + \sigma_z) \right] - \\
 & - 2\omega_x \dot{\alpha} \left[\sum_j m_j a_{jx} a_{jz} + M_{\text{red}} \sigma_x (\eta_z + \sigma_z) \right] - \\
 & - 2\omega_y \dot{\alpha} \left[\sum_j m_j a_{jy} a_{jz} + M_{\text{red}} \sigma_y (\eta_z + \sigma_z) \right] + \\
 & + 2\omega_z \dot{\alpha} \left[\sum_j m_j (a_{jx}^2 + a_{jy}^2) + M_{\text{red}} (\sigma_x (\eta_x + \sigma_x) + \sigma_y (\eta_y + \sigma_y)) \right]
 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Setzt man $\omega_1 = \omega_x$, $\omega_2 = \omega_y$, $\omega_3 = \omega_z$, $\omega_4 = \dot{\alpha}$, dann gilt:

$$2E_{\text{kin}} = \sum_{pq}^{1,4} G_{pq} \omega_p \omega_q \quad (3.11)$$

Damit können die Elemente G_{pq} der Matrix des erweiterten Trägheitstensors G aus (3.10) ermittelt werden. Speziell für $\omega_4 = \dot{\alpha} = 0$ gilt:

$$G = I^{CM}$$

wobei I^{CM} der Trägheitstensor des Moleküls für einen beliebigen

Winkel α ist. Setzt man :

$$X \equiv - \sum_j m_j a_{jx} a_{jz} - M_{red} \cdot \sigma_x (\eta_z + \sigma_z) = X(\alpha)$$

$$Y \equiv - \sum_j m_j a_{jy} a_{jz} - M_{red} \cdot \sigma_y (\eta_z + \sigma_z) = Y(\alpha)$$

$$Z \equiv I^{CT} + M_{red} (\sigma_x \eta_x + \sigma_y \eta_y) = Z(\alpha)$$

$$I^{CT} \equiv \sum_j m_j (a_{jx}^2 + a_{jy}^2) + M_{red} (\sigma_x^2 + \sigma_y^2)$$

(3.12)

Dann folgt :

$$(G_{II}) = \begin{vmatrix} I_{xx}^{CM} & I_{xy}^{CM} & I_{xz}^{CM} & X \\ I_{xy}^{CM} & I_{yy}^{CM} & I_{yz}^{CM} & Y \\ I_{xz}^{CM} & I_{yz}^{CM} & I_{zz}^{CM} & Z \\ X & Y & Z & I^{CT} \end{vmatrix}$$

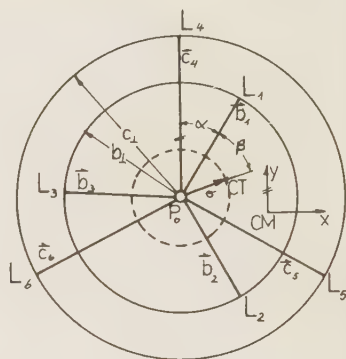
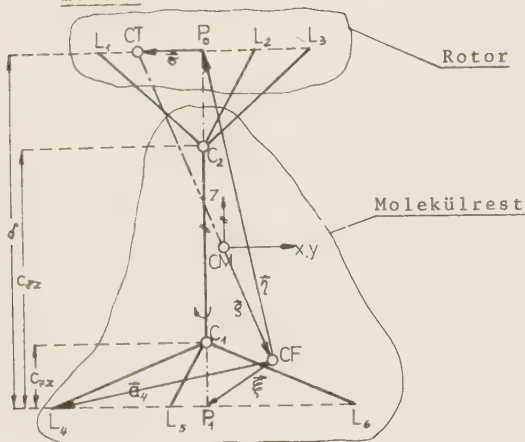
(3.13)

Es ergibt sich :

$$\begin{aligned} \det(G) = & X^2 \left[(I_{yz}^{CM})^2 - I_{yy}^{CM} I_{zz}^{CM} \right] + Y^2 \left[(I_{xz}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{zz}^{CM} \right] + Z^2 \left[(I_{xy}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{yy}^{CM} \right] + \\ & + 2XY \left[I_{xy}^{CM} I_{zz}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{yz}^{CM} \right] + 2XZ \left[I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM} \right] + 2YZ \left[I_{xx}^{CM} I_{yz}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{xy}^{CM} \right] + \\ & + I^{CT} \left[I_{zz}^{CM} (I_{xx}^{CM} I_{yy}^{CM} - (I_{xy}^{CM})^2) + I_{xz}^{CM} (I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM}) + I_{yz}^{CM} (I_{xz}^{CM} I_{xy}^{CM} - I_{xx}^{CM} I_{yz}^{CM}) \right] \end{aligned}$$

(3.14)

4.0 Der erweiterte Trägheitstensor für das verwendete Molekülmodell



Skizze (4.1)

- 1.) Der Winkel α der inneren Rotation wird für das Gerüst eines Bezugsmoleküls definiert, bei welchem der Ligand L_i auf dem Gerüstplatz i ($i=1, \dots, 6$) sitzt. Durch anschließende Permutation der Liganden über den Gerüstplätzen wird α demnach nicht geändert.
- 2.) Die y-Achse des mitbewegten Koordinatensystems S' sei stets parallel zur Projektion von $\overline{L_4 C_1}$ (im Bezugsmolekül) in eine Ebene senkrecht zur z-Richtung von S' .
- 3.) $\vec{\sigma}$ wird senkrecht zur Rotationsachse gewählt, so daß der Punkt P_0 in der Ebene der Liganden L_1, L_2, L_3 liegt:

$$\vec{\sigma} \{ \sigma_x, \sigma_y, 0 \}$$

- 4.) Wegen der speziellen Wahl des Rotors (vgl. Skizze (4,1)) liegt der Massenschwerpunkt CT des Rotors in der Ebene der Liganden L_1, L_2, L_3 . Damit gilt $a_{jx} = 0$ für $j=1, 2, 3$

Sei $\vec{b}_j = \vec{\sigma} + \vec{a}_j$. Da CT Rotorschwerpunkt ist, gilt mit

$$M_r = \sum_j m_j = m_1 + m_2 + m_3 \quad :$$

$$\sum_j m_j \vec{a}_j = \sum_j m_j (\vec{b}_j - \vec{\sigma}) = \sum_j m_j \vec{b}_j - M_r \vec{\sigma} = 0$$

Für einen beliebigen Winkel α gilt:

$$\begin{aligned} b_{1x} &= b_1 \sin \alpha & , & & b_{1y} &= b_1 \cos \alpha \\ b_{2x} &= b_1 \sin(\alpha + \frac{2\pi}{3}) = \frac{b_1}{2} (-\sin \alpha + \sqrt{3} \cos \alpha) & , & & b_{2y} &= -\frac{b_1}{2} (\sqrt{3} \sin \alpha + \cos \alpha) \\ b_{3x} &= b_1 \sin(\alpha + \frac{4\pi}{3}) = -\frac{b_1}{2} (\sin \alpha + \sqrt{3} \cos \alpha) & , & & b_{3y} &= \frac{b_1}{2} (\sqrt{3} \sin \alpha - \cos \alpha) \end{aligned}$$

Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \frac{b_1}{2M_T} \left[(2m_1 - m_2 - m_3) \sin \alpha + \sqrt{3} (m_2 - m_3) \cos \alpha \right] = \sigma_x(\alpha) \\ \sigma_y &= \frac{b_1}{2M_T} \left[-\sqrt{3} (m_2 - m_3) \sin \alpha + (2m_1 - m_2 - m_3) \cos \alpha \right] = \sigma_y(\alpha) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Für die weitere Rechnung erweist es sich als sehr zweckmäßig, folgende Abkürzungen einzuführen:

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{3} (m_2 - m_3) \\ B &= 2m_1 - m_2 - m_3 = (m_1 - m_2) + (m_1 - m_3) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Für $\alpha = 0$ gilt:

$$\sigma_x(0) = \frac{b_1}{2M_T} A \quad \sigma_y(0) = \frac{b_1}{2M_T} B \quad (4.3)$$

Daraus ersieht man, daß A und B bis auf den Faktor $\frac{b_1}{2M_T}$ die Lage des Schwerpunkts CT in der Ebene der Liganden L_1, L_2, L_3 bestimmen. Weiter wird eingeführt:

$$\begin{aligned} R &= B \sin \alpha + A \cos \alpha = R(\alpha) \\ S &= B \cos \alpha - A \sin \alpha = S(\alpha) \\ T &= B \cos 2\alpha + A \sin 2\alpha = T(\alpha) \\ U &= B \sin 2\alpha - A \cos 2\alpha = U(\alpha) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Damit ergibt sich:

$$\sigma_x = \frac{b_x}{2 M_T} R \quad , \quad \sigma_y = \frac{b_y}{2 M_T} S$$

$$\sigma_1^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 = \frac{b_1^2}{4 M_T^2} (R^2 + S^2) = \frac{b_1^2}{4 M_T^2} (A^2 + B^2) =$$

$$= \frac{b_1^2}{M_T^2} (m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 - m_1 m_2 - m_1 m_3 - m_2 m_3)$$

$$\begin{aligned} \sum_j m_j b_{jx}^2 &= \frac{b_1^2}{4} \left[(2M_T - B) \cos^2 \alpha + (B + 2M_T) \sin^2 \alpha - A \sin 2\alpha \right] = \\ &= -\frac{b_1^2}{4} (T - 2M_T) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_j m_j b_{jy}^2 &= \frac{b_1^2}{4} \left[(B + 2M_T) \cos^2 \alpha + (2M_T - B) \sin^2 \alpha + A \sin 2\alpha \right] = \\ &= \frac{b_1^2}{4} (T + 2M_T) \end{aligned}$$

$$\sum_j m_j b_{jx} b_{jy} = \frac{b_1^2}{4} U$$

(4.5)

Wegen $\vec{b}_j = \vec{\sigma} + \vec{a}_j$ folgt:

$$\sum_j m_j b_{jx}^2 = \sum_j m_j (\sigma_x + a_{jx})^2 = M_T \sigma_x^2 + \sum_j m_j a_{jx}^2$$

$$\sum_j m_j b_{jy}^2 = \sum_j m_j (\sigma_y + a_{jy})^2 = M_T \sigma_y^2 + \sum_j m_j a_{jy}^2$$

$$\sum_j m_j b_{jx} b_{jy} = M_T \sigma_x \sigma_y + \sum_j m_j a_{jx} a_{jy}$$

$$\sum_j m_j (b_{jx}^2 + b_{jy}^2) = b_1^2 M_T = M_T \sigma_1^2 + \sum_j m_j (a_{jx}^2 + a_{jy}^2)$$

Es folgt:

$$\sum_j m_j a_{jx}^2 = \frac{b_1^2}{2} M_T - \frac{b_1^2}{4} T - \frac{b_1^2}{4 M_T} R^2$$

$$\sum_j m_j a_{jy}^2 = \frac{b_1^2}{2} M_T + \frac{b_1^2}{4} T - \frac{b_1^2}{4 M_T} S^2$$

$$\sum_j m_j a_{jx} a_{jy} = \frac{b_1^2}{4} U - \frac{b_1^2}{4 M_T} R S$$

$$\sum_j m_j (a_{jx}^2 + a_{jy}^2) = b_1^2 M_T - \sigma_1^2 M_T$$

(4.6)

Für den Molekülrest kann man analog vorgehen. Sei $\vec{a}_i = \vec{c}_i + \vec{\xi}_i$. Im Koordinatensystem S' gilt (vgl. Skizze (4.1)):

$$c_{4x} = 0$$

$$c_{4y} = c_1$$

$$c_{4z} = 0$$

$$c_{5x} = c_1 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$c_{5y} = -\frac{c_1}{2}$$

$$c_{5z} = 0$$

$$c_{6x} = -c_1 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$c_{6y} = -\frac{c_1}{2}$$

$$c_{6z} = 0$$

$$c_{7x} = 0$$

$$c_{7y} = 0$$

$$c_{7z}$$

$$c_{8x} = 0$$

$$c_{8y} = 0$$

$$c_{8z}$$

Dabei werden die entsprechenden Vektoren zu den Zentren C_1 bzw. C_2 mit dem Index 7 bzw. 8 versehen. Es gilt:

$$\vec{\xi} = \{\eta_x, \eta_y, \eta_z - d\}$$

Da CF der Schwerpunkt des Molekülrests ist, gilt:

$$\sum_i m_i \vec{c}_i = \sum_i m_i (\vec{a}_i - \vec{\xi})$$

$$\vec{\xi} = -\frac{1}{M_F} \sum_i m_i \vec{c}_i$$

mit

$$M_F = \sum_i m_i = m_4 + m_5 + m_6 + m_7 + m_8$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned}\eta_x &= -\frac{c_x}{2\tilde{M}_F} \sqrt{3} (m_S - m_6) \\ \eta_y &= -\frac{c_x}{2\tilde{M}_F} (2m_y - m_S - m_6) \\ \eta_z &= \delta - \frac{1}{\tilde{M}_F} (c_{7z} m_7 + c_{8z} m_8)\end{aligned}\quad (4.7)$$

Auch hier erweist es sich als günstig für die weitere Rechnung, folgende Abkürzungen einzuführen:

$$\begin{aligned}\tilde{M}_F &\equiv m_y + m_S + m_6 \\ a &\equiv \sqrt{3} (m_S - m_6) \\ b &\equiv 2m_y - m_S - m_6 = (m_y - m_S) + (m_y - m_6)\end{aligned}\quad (4.8)$$

Damit folgt:

$$\eta_x = -\frac{c_x}{2\tilde{M}_F} a, \quad \eta_y = -\frac{c_x}{2\tilde{M}_F} b \quad (4.9)$$

Man erkennt, daß a und b bis auf den Faktor $-\frac{c_x}{2\tilde{M}_F}$ die Koordinaten des Schwerpunkts CF wiedergeben in einem zu S achsenparallel verschobenen Koordinatensystem mit Ursprung auf der Achse der inneren Rotation.

Mit

$$\begin{aligned}\eta_x^2 &\equiv \eta_x^2 + \eta_y^2 = \frac{c_x^2}{\tilde{M}_F^2} \cdot \frac{a^2 + b^2}{4} \\ &= \frac{c_x^2}{\tilde{M}_F^2} (m_y^2 + m_S^2 + m_6^2 - m_y m_S - m_y m_6 - m_S m_6)\end{aligned}\quad (4.10)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned}\sum_i m_i (c_{ix}^2 + c_{iy}^2) &= \frac{c_x^2}{4} (3(m_S + m_6) + (4m_y + m_S + m_6)) = c_x^2 \tilde{M}_F \\ \sum_i m_i (c_{ix}^2 + c_{iz}^2) &= \frac{c_x^2}{4} (2\tilde{M}_F - b) + m_7 c_{7z}^2 + m_8 c_{8z}^2\end{aligned}$$

$$\sum_i m_i (c_{iy}^2 + c_{iz}^2) = \frac{c_\perp^2}{4} (2\tilde{M}_F + b) + m_7 c_{7Z}^2 + m_8 c_{8Z}^2$$

$$\sum_i m_i c_{ix} c_{iy} = -\frac{c_\perp^2}{4} a$$

$$\sum_i m_i c_{ix} c_{iz} = \sum_i m_i c_{iy} c_{iz} = 0$$

Wegen $\tilde{c}_i = \tilde{a}_i - \tilde{\xi}$ und der Schwerpunkteigenschaften bezüglich CF folgt:

$$\sum_i m_i (c_{ix}^2 + c_{iy}^2) = \sum_i m_i (a_{ix}^2 + a_{iy}^2) + M_F \eta_\perp^2 = \tilde{M}_F c_\perp^2$$

$$\sum_i m_i (c_{ix}^2 + c_{iz}^2) = \sum_i m_i (a_{ix}^2 + a_{iz}^2) + M_F \left[\frac{c_\perp^2}{4 M_F^2} a^2 + \frac{1}{M_F^2} (c_{7Z} m_7 + c_{8Z} m_8)^2 \right]$$

$$\sum_i m_i (c_{iy}^2 + c_{iz}^2) = \sum_i m_i (a_{iy}^2 + a_{iz}^2) + M_F \left[\frac{c_\perp^2}{4 M_F^2} b^2 + \frac{1}{M_F^2} (c_{7Z} m_7 + c_{8Z} m_8)^2 \right]$$

$$\sum_i m_i c_{ix} c_{iy} = \sum_i m_i a_{ix} a_{iy} + \frac{c_\perp^2}{4 M_F} ab$$

$$\sum_i m_i c_{ix} c_{iz} = \sum_i m_i a_{ix} a_{iz} + \frac{c_\perp}{2 M_F} a (c_{7Z} m_7 + c_{8Z} m_8)$$

$$\sum_i m_i c_{iy} c_{iz} = \sum_i m_i a_{iy} a_{iz} + \frac{c_\perp}{2 M_F} b (c_{7Z} m_7 + c_{8Z} m_8)$$

Mit den weiteren Abkürzungen:

$$q_1 \equiv m_7 c_{7Z} + m_8 c_{8Z}$$

$$q_2 \equiv m_7 c_{7Z}^2 + m_8 c_{8Z}^2 - \frac{q_1^2}{M_F} \quad (4.11)$$

erhält man:

$$\sum_i m_i (a_{ix}^2 + a_{iy}^2) = c_\perp^2 \tilde{M}_F - M_F \eta_\perp^2$$

$$\sum_i m_i (a_{ix}^2 + a_{iz}^2) = \frac{c_\perp^2}{2} \tilde{M}_F - \frac{c_\perp^2}{4} b - \frac{c_\perp^2}{4 M_F} a^2 + q_2$$

$$\sum_i m_i (a_{iy}^2 + a_{iz}^2) = \frac{c_\perp^2}{2} \tilde{M}_F + \frac{c_\perp^2}{4} b - \frac{c_\perp^2}{4 M_F} b^2 + q_2$$

$$\sum_i m_i a_{ix} a_{iy} = -\frac{c_\perp^2}{4} a - \frac{c_\perp^2}{4 M_F} ab$$

$$\sum_i m_i a_{ix} a_{iz} = -\frac{c_\perp}{2 M_F} q_1 a$$

$$\sum_i m_i a_{iy} a_{iz} = -\frac{c_\perp}{2 M_F} q_1 b$$

$$\eta_z = d - \frac{q_2}{M_F} \quad (4.12)$$

Damit lassen sich die Komponenten des erweiterten Trägheitstensors G nach (3.13) aus (3.10), (3.12) berechnen bei Beachtung von: $\sigma_z = 0$, $a_{jz} = 0$

$$I^{CT} = M_T b_\perp^2 - \frac{M_T^2}{M} \sigma_\perp^2$$

$$X = -\frac{b_\perp}{2M} R (M_F d - q_1)$$

$$Y = -\frac{b_\perp}{2M} S (M_F d - q_1)$$

$$Z = M_T b_\perp^2 - \frac{M_T^2}{M} \sigma_\perp^2 - \frac{b_\perp c_\perp}{4M} (aR + bS) = I^{CT} - \frac{b_\perp c_\perp}{4M} (aR + bS)$$

$$I_{xx}^{CM} = [I_{xx}^{CM}] + \frac{c_\perp^2}{4} b - \frac{b_\perp c_\perp}{2M} bS - \frac{c_\perp^2}{4M} b^2 - \frac{b_\perp^2}{4M} S^2 + \frac{b_\perp^2}{4} T$$

$$I_{yy}^{CM} = [I_{xx}^{CM}] - \frac{c_\perp^2}{4} b - \frac{b_\perp c_\perp}{2M} aR - \frac{c_\perp^2}{4M} a^2 - \frac{b_\perp^2}{4M} R^2 - \frac{b_\perp^2}{4} T$$

$$I_{zz}^{CM} = b_\perp^2 M_T + c_\perp^2 \tilde{M}_F - \frac{M_T^2}{M} \sigma_\perp^2 - \frac{M_F^2}{M} \eta_\perp^2 - \frac{b_\perp c_\perp}{2M} (aR + bS)$$

mit $[I_{xx}^{CM}] = \frac{c_\perp^2}{2} \tilde{M}_F + \frac{b_\perp^2}{2} M_T + \frac{M_{red}}{M_F^2} (M_F d - q_1)^2 + q_2$ als Abkürzung.

$$I_{zz}^{CM} = I^{CT} + I^{CF} - \frac{b_{\perp} c_{\perp}}{2M} (aR + bS)$$

wenn man analog zu I^{CT} definiert: $I^{CF} \equiv c_{\perp}^2 \tilde{M}_F - \frac{M_F^2}{M} \eta_{\perp}^2$

$$I_{xy}^{CM} = \frac{c_{\perp}^2}{4} a + \frac{c_{\perp}^2}{4M} ab + \frac{b_{\perp}^2}{4M} RS + \frac{b_{\perp} c_{\perp}}{4M} (aS + bR) - \frac{b_{\perp}^2}{4} U$$

$$I_{xz}^{CM} = \frac{c_{\perp}}{2M} (M_T d + q_{\perp}) a - \frac{b_{\perp}}{2M} (M_F d - q_{\perp}) R$$

$$I_{yz}^{CM} = \frac{c_{\perp}}{2M} (M_T d + q_{\perp}) b - \frac{b_{\perp}}{2M} (M_F d - q_{\perp}) S$$

(4.13)

Damit läßt sich nach (3.14) die Determinante $\det(G)$ des erweiterten Trägheitstensors berechnen. Wegen ihrer Länge wird die Rechnung in ihren wesentlichen Schritten im Anhang ausgeführt.

Nach (A 1.2) hat der Ausdruck für $\det(G)$ wegen der Einführung von R, S, T, U nach (4.4) die für die weiteren Betrachtungen sehr günstige Struktur einer Linearkombination von Produkten, von denen jeweils ein Faktor absolut-invariant ist unter den Operationen der Gruppe H nach (1.4), während der andere Faktor jeweils ausschließlich durch R, S, T, U und a, b nach (4.8), d.h. durch die Schwerpunktskoordinaten von CT und CF im Sinne der Bemerkungen zu (4.3) und (4.9), bestimmt sind.

5.0 Eigenschaften des Zustandsintegrals im betrachteten Modell

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Funktionen (vgl. (1.3)):

$$K \equiv \frac{Z_{rr} - Z_{rs}}{Z_{rr} + Z_{rs}} \quad F \equiv \ln \frac{Z_{rr}}{Z_{rs}} = \ln \frac{1 + K}{1 - K}$$

Wegen $Z_{rr} > 0$ und $Z_{rs} > 0$ folgt:

$$0 \leq |Z_{rr} - Z_{rs}| < Z_{rr} + Z_{rs}$$

$$|K| = \frac{|Z_{rr} - Z_{rs}|}{Z_{rr} + Z_{rs}} < 1 \quad (5.1)$$

Damit ergibt sich:

$$\ln \frac{Z_{rr}}{Z_{rs}} = \ln \frac{1+K}{1-K} = 2 \left[1 + \frac{1}{3}K^2 + \frac{1}{5}K^4 + \dots \right] \cdot K$$

$$F = \ln \frac{Z_{rr}}{Z_{rs}} = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{2n+1} K^{2n} \right] \cdot K \quad (5.2)$$

Man erkennt, daß sich F und K nur um den absolut-invarianten Faktor

$$\left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{2n+1} K^{2n} \right] > 0$$

unterscheiden.

Im folgenden werden $(Z_{rr} - Z_{rs})$ bzw. $(Z_{rr} + Z_{rs})$ bestimmt. Man erhält Z_{rs} , wenn man im Ausdruck für das Zustandsintegral Z_{rr} die die Liganden L_2 und L_3 betreffenden Größen vertauscht. Nach (2.9) folgt:

$$Z_{rr} \pm Z_{rs} \sim \int_0^{2\pi} d\alpha \left\{ e^{-\frac{1}{kT} V_{rr}(\alpha)} \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} \pm e^{-\frac{1}{kT} V_{rs}(\alpha)} \sqrt{\det G_{rs}(\alpha)} \right\}$$

$$Z_{rr} \pm Z_{rs} \sim ((1) \pm (23)) \int_0^{2\pi} d\alpha e^{-\frac{1}{kT} V_{rr}(\alpha)} \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} \quad (5.3)$$

Dabei ist (1) der Einheits-Permutationsoperator, (23) der Operator, der die Liganden L_2 und L_3 vertauscht.

Eine geschlossene Darstellung des Integrals in (5.3) ist nicht möglich, d.h. zur Berechnung des Integrals muß der Integrand entwickelt werden. Die Differenz

$$|Z_{rr} - Z_{rs}|$$

erweist sich als sehr klein im Vergleich zu Z_{rr} bzw. Z_{rs} selbst. Darüber hinaus sollen Aussagen über die Größen $Z_{rr} \pm Z_{rs}$ nicht durch die Unkenntnis der genauen Art und Form des ligandenunabhängigen Anteils $\varphi(\alpha)$ von $V(\alpha)$ (vgl. Abschnitt (2.0)) wesentlich beeinträchtigt werden. Deshalb ist es notwendig, das Integral

$$\int_0^{2\pi} d\alpha \mathcal{J}_{rr}(\alpha) = \int_0^{2\pi} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT} V_{rr}(\alpha)} \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)}$$

$$\text{mit} \quad \mathcal{J}_{rr}(\alpha) \equiv \bar{e}^{\frac{1}{kT} V_{rr}(\alpha)} \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} \quad (5.4)$$

genauer zu untersuchen. Dazu wird das Integrationsintervall

0 ... 2π in 6 Teilintervalle zerlegt:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\alpha \mathcal{J}_{rr}(\alpha) &= \int_0^{\pi/3} d\alpha \mathcal{J}_{rr}(\alpha) + \int_{\pi/3}^{2\pi/3} d\alpha \mathcal{J}_{rr}(\alpha) + \int_{2\pi/3}^{\pi} d\alpha \mathcal{J}_{rr}(\alpha) + \int_{\pi}^{4\pi/3} d\alpha \mathcal{J}_{rr}(\alpha) + \int_{4\pi/3}^{5\pi/3} d\alpha \mathcal{J}_{rr}(\alpha) \\ &\quad + \int_{5\pi/3}^{2\pi} d\alpha \mathcal{J}_{rr}(\alpha) = \\ &= \int_0^{\pi/3} d\alpha \left\{ \mathcal{J}_{rr}(\alpha) + \mathcal{J}_{rr}\left(\frac{2\pi}{3}-\alpha\right) + \mathcal{J}_{rr}\left(\frac{2\pi}{3}+\alpha\right) + \mathcal{J}_{rr}\left(\frac{4\pi}{3}-\alpha\right) + \mathcal{J}_{rr}\left(\frac{4\pi}{3}+\alpha\right) + \mathcal{J}_{rr}(2\pi-\alpha) \right\}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

a) Untersuchung von $\int_0^{2\pi} d\alpha \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)}$ (d.h. es wird gesetzt: $V(\alpha) = \text{konst.}$).

Im Ausdruck für $\det(G)$ nach (A 1.1) kommen nur die folgenden, vom Winkel α der inneren Rotation abhängigen Funktionen vor:

$$\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_6 \quad (\text{vgl. (A 1.6)})$$

Aus diesen Funktionen setzen sich alle in $\det(G)$ vorkommenden Ausdrücke in den Ligandenmassen $m_1, \dots, m_6$ zusammen, die unter den Operationen aus $H = H_1 \times H_2$ (vgl. (1.4)) nicht in sich übergehen.

Die Funktionen $\Delta_1(\alpha), \Delta_2(\alpha), \dots, \Delta_6(\alpha)$ selber sind aus den Funktionen R, S, T, U und a, b nach (4.4) und (4.8) so aufgebaut, daß den Transformationen der Integrationsvariablen α nach (5.5) gewisse Permutationen der Ligandenmassen äquivalent sind. Es gilt z.B. für

die Funktion $S(\alpha)$:

$$\begin{aligned}
 S\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha\right) &= (2m_1 - m_2 - m_3) \cos\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha\right) - \sqrt{3}(m_2 - m_3) \sin\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha\right) \\
 &= (2m_3 - m_1 - m_2) \cos \alpha - \sqrt{3}(m_2 - m_1) \sin \alpha \\
 &= (13) S(\alpha)
 \end{aligned}$$

Insgesamt ergibt sich ganz analog die folgende Tabelle:

Transformation	Permutation der Ligandenmassen			
$\alpha' = \alpha$	$(1) \cdot S$	$(1) \cdot R$	$(1) \cdot T$	$(1) \cdot U$
$\alpha' = \frac{2\pi}{3} - \alpha$	$(13) \cdot S$	$-(13) \cdot R$	$(13) \cdot T$	$-(13) \cdot U$
$\alpha' = \frac{2\pi}{3} + \alpha$	$(132) \cdot S$	$(132) \cdot R$	$(132) \cdot T$	$(132) \cdot U$
$\alpha' = \frac{4\pi}{3} - \alpha$	$(12) \cdot S$	$-(12) \cdot R$	$(12) \cdot T$	$-(12) \cdot U$
$\alpha' = \frac{4\pi}{3} + \alpha$	$(123) \cdot S$	$(123) \cdot R$	$(123) \cdot T$	$(123) \cdot U$
$\alpha' = 2\pi - \alpha$	$(23) \cdot S$	$-(23) \cdot R$	$(23) \cdot T$	$-(23) \cdot U$

(5.6)

Sei $\tilde{f}(\alpha) = f(S(\alpha), T(\alpha))$, dann folgt aus der Tabelle (5.6) unmittelbar:

$$\begin{aligned}
 \tilde{f}(\alpha) + \tilde{f}\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha\right) + \tilde{f}\left(\frac{2\pi}{3} + \alpha\right) + \tilde{f}\left(\frac{4\pi}{3} - \alpha\right) + \tilde{f}\left(\frac{4\pi}{3} + \alpha\right) + \tilde{f}(2\pi - \alpha) &= \\
 &= [(1) + (13) + (132) + (12) + (123) + (23)] \cdot \tilde{f}(\alpha)
 \end{aligned}$$

wobei z.B. der Operator (132) die mit 1, 2, 3, indizierten Größen permutiert mit $(132)U(x_1, x_2, x_3) = U(x_3, x_1, x_2)$ für eine beliebige Funktion u .

Bei den Funktionen R, U müssen jedoch in den Intervallen

$$\left(\frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}\right), \left(\pi, \frac{4\pi}{3}\right), \left(\frac{5\pi}{3}, 2\pi\right)$$

Vorzeichenänderungen berücksichtigt werden. In $\det(G)$ treten nur die in (A 1.6) angegebenen Funktionen $\Delta_1(\alpha), \dots, \Delta_6(\alpha)$ des Winkels α auf. Wegen (56)a = -a und (56)b = b folgt unmittelbar für $\det(G)$

$$\begin{aligned} \det G(\alpha) + \det G\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha\right) + \det G\left(\frac{2\pi}{3} + \alpha\right) + \det G\left(\frac{4\pi}{3} - \alpha\right) + \det G\left(\frac{4\pi}{3} + \alpha\right) + \det G(2\pi - \alpha) = \\ = [(1) + (13)(56) + (132) + (12)(56) + (123) + (23)(56)] \cdot \det G(\alpha) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Den Drehungen des gesamten Moleküls um $\frac{2\pi}{3}$ bzw. $\frac{4\pi}{3}$ um die Achse der inneren Rotation entsprechen die Ligandenpermutationen

$$(123) \cdot (456) \quad ; \quad (132) \cdot (465)$$

(vgl. Skizze (4.1)). Die Zustandssumme jedes Stereoisomers der betrachteten Molekülklasse muß unter diesen Operationen in sich übergehen. Man überzeugt sich leicht, daß dies für die Funktionen $\xi_1(\alpha), \dots, \xi_6(\alpha)$ aus (A 1.4) erfüllt ist, so daß $\det(G)$ selbst unter diesen Operationen in sich übergeht (wie es sein muß):

$$\sqrt{\det G(\alpha)} = (132)(465) \sqrt{\det G(\alpha)} = (123)(456) \sqrt{\det G(\alpha)}$$

Damit folgt aus (5.7):

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\alpha \sqrt{\det G(\alpha)} &= \frac{1}{3} [(1) + (123)(456) + (132)(465)] \int_0^{2\pi} d\alpha \sqrt{\det G(\alpha)} \\ &= [(1) + (132) + (123) + (12)(56) + (13)(56) + (23)(56)] \int_0^{2\pi} d\alpha \sqrt{\det G(\alpha)} \end{aligned}$$

Die beiden Operatoren $[(1) + (123)(456) + (132)(465)]$ und $[(1) + (132) + (123) + (12)(56) + (13)(56) + (23)(56)]$ müssen vertausch-

bar sein, was auch der Fall ist. Ferner gilt:

$$\begin{aligned}
 & ((1) \pm (23)) \left[((1) + (132) + (123) + (12)(56) + (13)(56) + (23)(56)) \left((1) + (123)(456) + (132)(465) \right) \right] = \\
 & = \left[((1) + (132) + (123) + (12)(56) + (13)(56) + (23)(56)) \left((1) + (123)(456) + (132)(465) \right) \right] ((1) \pm (23)) = \\
 & * ((1) + (132) + (123) \pm (12) \pm (13) \pm (23)) \left((1) + (456) + (465) \pm (45) \pm (46) \pm (56) \right) = \\
 & = \begin{cases} Q & , \text{ falls das } (+) - \text{ Zeichen gilt} \\ P & , \text{ falls das } (-) - \text{ Zeichen gilt} \end{cases} \quad (5.8)
 \end{aligned}$$

Damit folgt aus (5.3) für $V_{rr}(\alpha) = \text{konst.}$:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{2\pi} d\alpha \left\{ \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} + \sqrt{\det G_{rs}(\alpha)} \right\} & \sim Q \int_0^{\pi/3} d\alpha \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} \\
 \int_0^{2\pi} d\alpha \left\{ \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} - \sqrt{\det G_{rs}(\alpha)} \right\} & \sim P \int_0^{\pi/3} d\alpha \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} \quad (5.9)
 \end{aligned}$$

Wie schon erwähnt, spielen konstante, absolut-invariante Faktoren der Zustandsintegrale keine Rolle, weil nur Quotienten von Zustandsintegralen betrachtet werden.

Es gilt:

$$\frac{1}{36} P = \tilde{P} \quad , \quad \frac{1}{36} Q = \tilde{Q} \quad (5.10)$$

Dabei ist $\tilde{P}$ bzw. $\tilde{Q}$ der Projektionsoperator auf die Chiralitätsdarstellung bzw. identische Darstellung der Gruppe H nach (1.4).

b) Untersuchung von $\tilde{e}^{\frac{1}{\hbar F}} V(\alpha)$

Gemäß den für das Modell in Abschnitt 2.0 gemachten Voraussetzungen gilt für die potentielle Energie V der innermolekularen Wechselwirkung:

$$V(\alpha) = \sum_i^{1,3} \sum_j^{4,6} f_{ij}(r_{ij}) + \varphi(\alpha) = \tilde{V}(\alpha) + \varphi(\alpha) \quad (5.11)$$

mit den Größen

f_{ij} = potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Liganden L_i, L_j

$r_{ij} = r_{ij}(\alpha)$ = Abstand der Liganden L_i, L_j

$\varphi(\alpha)$ = ligandenunabhängiger Anteil der potentiellen Energie

Aus der Betrachtung am Äthan folgt für $\varphi(\alpha)$:

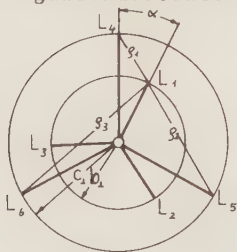
$$1.) \quad \varphi\left(\alpha + \frac{2\pi}{3}\right) = \varphi(\alpha)$$

Die Stellung $\alpha = 0$ stellt ein experimentell feststellbares Minimum von $\varphi(\alpha)$ dar (vgl. [20]), so daß gilt:

2.) $\varphi(\alpha) = \varphi(-\alpha)$, d.h. $\varphi(\alpha)$ ist eine gerade Funktion von α . Aus (1.) und (2.) folgt:

$$\varphi(\alpha) = \varphi\left(\frac{2\pi}{3} \pm \alpha\right) = \varphi\left(\frac{4\pi}{3} \pm \alpha\right) = \varphi(-\alpha) \quad (5.1)$$

Für die Ligandenabstände gilt in diesem Modell:



$$r_{14} = r_{25} = r_{36} = g_1(\alpha)$$

$$r_{15} = r_{26} = r_{34} = g_2(\alpha)$$

$$r_{16} = r_{24} = r_{35} = g_3(\alpha)$$

Skizze (5.1)

(5.1)

σ ist der Abstand der Ebene der Liganden L_1, L_2, L_3 von der Ebene der Liganden L_4, L_5, L_6 (vgl. Skizze (4.1)). Somit folgt:

$$g_1(\alpha) = \sqrt{\sigma^2 + b_1^2 + c_1^2 - 2b_1c_1 \cos \alpha}$$

$$g_2(\alpha) = \sqrt{\sigma^2 + b_1^2 + c_1^2 - 2b_1c_1 \cos\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha\right)}$$

$$g_3(\alpha) = \sqrt{\sigma^2 + b_1^2 + c_1^2 - 2b_1c_1 \cos\left(\frac{4\pi}{3} + \alpha\right)} \quad (5.1)$$

Es gilt:

$$\begin{aligned}\tilde{V}(\alpha) = & f_{14}(\varrho_1) + f_{45}(\varrho_2) + f_{16}(\varrho_3) + \\ & + f_{25}(\varrho_1) + f_{26}(\varrho_2) + f_{24}(\varrho_3) + \\ & + f_{36}(\varrho_1) + f_{34}(\varrho_2) + f_{35}(\varrho_3). \quad (5.15)\end{aligned}$$

Die Transformationen der Variablen α nach (5.5) bewirken gewisse Permutationen der Abstände $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$, die ihrerseits gewissen Ligandenpermutationen äquivalent sind, welche man (5.15) entnehmen kann. Für die Transformation $\alpha' = \frac{2\pi}{3} - \alpha$ erhält man mit (5.14) beispielsweise:

$$\begin{aligned}\cos \alpha' &= \cos\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha\right) \longrightarrow \varrho_1(\alpha') = \varrho_2(\alpha) \\ \cos\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha'\right) &= \cos \alpha \longrightarrow \varrho_2(\alpha') = \varrho_1(\alpha) \\ \cos\left(\frac{2\pi}{3} + \alpha'\right) &= \cos\left(\frac{4\pi}{3} - \alpha\right) = \cos\left(\frac{2\pi}{3} + \alpha\right) \longrightarrow \varrho_3(\alpha') = \varrho_3(\alpha)\end{aligned}$$

Daher ergibt sich aus (5.15):

$$\tilde{V}(\alpha') = \tilde{V}\left(\frac{2\pi}{3} - \alpha\right) = (13)(56) \tilde{V}(\alpha)$$

Insgesamt ergibt sich folgende Tabelle:

Transformation				Ligandenpermutation
$\alpha' = \alpha$	$\varrho_1(\alpha') = \varrho_1(\alpha)$	$\varrho_2(\alpha') = \varrho_2(\alpha)$	$\varrho_3(\alpha') = \varrho_3(\alpha)$	(1)
$\alpha' = \frac{2\pi}{3} - \alpha$	$\varrho_1(\alpha') = \varrho_2(\alpha)$	$\varrho_2(\alpha') = \varrho_1(\alpha)$	$\varrho_3(\alpha') = \varrho_3(\alpha)$	(13)(56)
$\alpha' = \frac{2\pi}{3} + \alpha$	$\varrho_1(\alpha') = \varrho_3(\alpha)$	$\varrho_2(\alpha') = \varrho_1(\alpha)$	$\varrho_3(\alpha') = \varrho_2(\alpha)$	(132)
$\alpha' = \frac{4\pi}{3} - \alpha$	$\varrho_1(\alpha') = \varrho_3(\alpha)$	$\varrho_2(\alpha') = \varrho_2(\alpha)$	$\varrho_3(\alpha') = \varrho_1(\alpha)$	(12)(56)
$\alpha' = \frac{4\pi}{3} + \alpha$	$\varrho_1(\alpha') = \varrho_2(\alpha)$	$\varrho_2(\alpha') = \varrho_3(\alpha)$	$\varrho_3(\alpha') = \varrho_1(\alpha)$	(123)
$\alpha' = 2\pi - \alpha$	$\varrho_1(\alpha') = \varrho_1(\alpha)$	$\varrho_2(\alpha') = \varrho_3(\alpha)$	$\varrho_3(\alpha') = \varrho_2(\alpha)$	(23)(56)

(5.16)

Damit gilt (vgl. (5.5)):

$$\begin{aligned} & \tilde{V}(\alpha) + \tilde{V}(\frac{2\pi}{3} - \alpha) + \tilde{V}(\frac{2\pi}{3} + \alpha) + \tilde{V}(\frac{4\pi}{3} - \alpha) + \tilde{V}(\frac{4\pi}{3} + \alpha) + \tilde{V}(2\pi - \alpha) = \\ & = [(1) + (13)(56) + (132) + (12)(56) + (123) + (23)(56)] \cdot \tilde{V}(\alpha) \end{aligned}$$

Aus (5.15) folgt unmittelbar (wie es sein muß):

$$(123)(456)\tilde{V}(\alpha) = (132)(465)\tilde{V}(\alpha) = \tilde{V}(\alpha)$$

Damit ergibt sich insgesamt (analog zu (5.9) mit den in (5.8) definierten Operatoren P und Q):

$$\left. \begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\alpha \left\{ \bar{e}^{\frac{1}{kT}} V_{rr}(\alpha) - \bar{e}^{\frac{1}{kT}} V_{rs}(\alpha) \right\} & \sim P \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT}} V_{rr}(\alpha) \\ & \sim \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} P \bar{e}^{\frac{1}{kT}} \tilde{V}_{rr}(\alpha) \\ \int_0^{2\pi} d\alpha \left\{ \bar{e}^{\frac{1}{kT}} V_{rr}(\alpha) + \bar{e}^{\frac{1}{kT}} V_{rs}(\alpha) \right\} & \sim Q \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT}} V_{rr}(\alpha) \\ & \sim \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} Q \bar{e}^{\frac{1}{kT}} \tilde{V}_{rr}(\alpha) \end{aligned} \right\} \quad (5.17)$$

und es folgt:

$$\begin{aligned} Z_{rr} \pm Z_{rs} & \sim M_{\pm} \equiv 3 \int_0^{2\pi} d\alpha \left\{ \bar{e}^{\frac{1}{kT}} V_{rr}(\alpha) \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} \pm \bar{e}^{\frac{1}{kT}} V_{rs}(\alpha) \sqrt{\det G_{rs}(\alpha)} \right\} \\ M_- & = \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} P \bar{e}^{\frac{1}{kT}} \tilde{V}_{rr}(\alpha) \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} \\ M_+ & = \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} Q \bar{e}^{\frac{1}{kT}} \tilde{V}_{rr}(\alpha) \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} \end{aligned} \quad (5.18)$$

M_- bzw. M_+ ist Eigenfunktion des Projektionsoperators $\tilde{P}$ bzw. $\tilde{Q}$ nach (5.10), denn es gilt:

$$\tilde{P} \cdot P = P \quad \tilde{Q} \cdot Q = Q \quad (5.19)$$

Mit der in (5.4) eingeführten Abkürzung $f_{rr}(\alpha)$ gilt demnach:

$$\begin{aligned}\tilde{P}M_- &= 3 \int_0^{2\pi} d\alpha \tilde{P} (f_{rr}(\alpha) - f_{rs}(\alpha)) = 3 \int_0^{2\pi} d\alpha (f_{rr}(\alpha) - f_{rs}(\alpha)) \\ \tilde{Q}M_+ &= 3 \int_0^{2\pi} d\alpha Q (f_{rr}(\alpha) + f_{rs}(\alpha)) = 3 \int_0^{2\pi} d\alpha (f_{rr}(\alpha) + f_{rs}(\alpha))\end{aligned}\quad (5.20)$$

Das Zustandsintegral $Z_{rr} \sim \int_0^{2\pi} d\alpha f_{rr}(\alpha)$ kann man auffassen als Grenzfall einer Zustandssumme, in welcher über alle den Winkeln α des Intervalls $(0, 2\pi)$ zugeordneten Zustände summiert wird. Betrachtet man für einen bestimmten Zustand, d.h. für einen bestimmten Winkel α aus $(0, 2\pi)$, an einem Zentrum zwei verschiedene Drehungen d_1, d_2 oder Spiegelungen p_1, p_2 , so gilt i.a.:

$$d_1 f_{rr}(\alpha) + d_2 f_{rr}(\alpha)$$

$$p_1 f_{rr}(\alpha) + p_2 f_{rr}(\alpha)$$

Im Gegensatz dazu gilt für das Zustandsintegral:

$$d_1 Z_{rr} = d_2 Z_{rr} \quad ; \quad p_1 Z_{rr} = p_2 Z_{rr}$$

Daraus folgt, daß der Integrand $f_{rr}(\alpha) - f_{rs}(\alpha)$ bzw. $f_{rr}(\alpha) + f_{rs}(\alpha)$ von (5.20) sich nicht nach der Chiralitätsdarstellung bzw. identischen Darstellung von H transformiert:

$$\tilde{P} (f_{rr}(\alpha) - f_{rs}(\alpha)) - (f_{rr}(\alpha) - f_{rs}(\alpha)) \neq 0$$

$$\tilde{Q} (f_{rr}(\alpha) + f_{rs}(\alpha)) - (f_{rr}(\alpha) + f_{rs}(\alpha)) \neq 0 \quad (5.21)$$

Es ergibt sich demnach, daß in der Form (5.20) die Integration, d.h. die Berücksichtigung aller Winkel α aus $(0, 2\pi)$, für die Transformationseigenschaften von M_- und M_+ wesentlich ist. Die Integration kann jedoch nur näherungsweise ausgeführt werden. Bei den üblichen Verfahren zur angenäherten Integration wird eine beschränkte Auswahl von Winkeln α aus $(0, 2\pi)$ berücksichtigt, so daß im allgemeinen die Transformationseigenschaften des Integrals nicht erhalten bleiben (vgl. (5.21)). Weiter spielt bei der Integration die Form des Beitrags $\varphi(\alpha)$ zur potentiellen Energie $V(\alpha)$ eine Rolle. $\varphi(\alpha)$ ist jedoch nicht genau bekannt.

Bei verkürzter Integration hingegen gilt nach (5.18) :

$$M_- = \int_0^{\pi/3} d\alpha \, P f_{rr}(\alpha) \quad , \quad M_+ = \int_0^{\pi/3} d\alpha \, Q f_{rr}(\alpha)$$

und wegen (5.19) ergibt sich unmittelbar, daß die Integranden

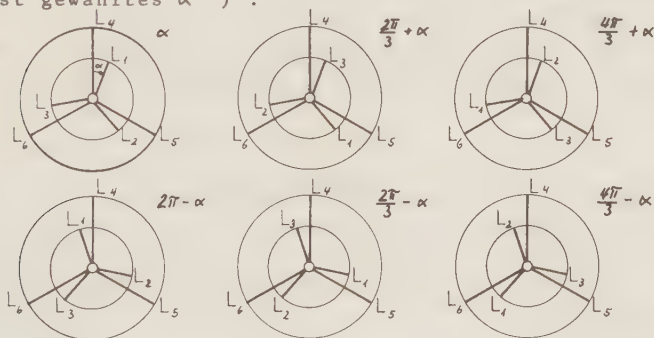
$$Q f_{rr}(\alpha) \quad , \quad P f_{rr}(\alpha)$$

sich nach der identischen Darstellung bzw. der Chiralitätsdarstellung von H transformieren. Bei Verkürzung des Integrationsintervalls von $(0, 2\pi)$ auf $(0, \frac{\pi}{3})$ bezieht sich der Integrand statt auf ein durch den Winkel α ($0 \leq \alpha \leq 2\pi$) gekennzeichnetes Molekülpaar auf 6 Molekülpaare mit den Winkeln

$$\alpha, \frac{2\pi}{3} - \alpha, \frac{2\pi}{3} + \alpha, \frac{4\pi}{3} - \alpha, \frac{4\pi}{3} + \alpha, 2\pi - \alpha \quad (5.22)$$

mit α aus $(0, \frac{\pi}{3})$.

Erst eine Menge von 6 molekülen mit den Winkeln nach (5.22) als Winkel der Verdrehung der beiden Zentren gegeneinander (für ein fest gewähltes α) :



Skizze (5.2)

läßt sich i.a. nach r und s in bezug auf die beiden Zentren klassifizieren, so daß z.B. für eine solche, mit $\{r, r\}$ bezeichnete Menge gilt :

1.) Für 2 verschiedene Drehungen d_1, d_2 bzw. 2 verschiedene Spiegelungen p_1, p_2 an einem Zentrum :

$$d_1 \{r, r\} = d_2 \{r, r\} \quad , \quad p_1 \{r, r\} = p_2 \{r, r\}$$

2.) Für eine Spiegelung p am Zentrum I und eine Spiegelung p' am Zentrum II :

$$pp' \{r, r\} = \{s, s\}$$

wobei die beiden Mengen $\{r, r\}$ und $\{s, s\}$ enantiomer zueinander sind.

Im Gegensatz zu (5.20) ist die verkürzte Integration in (5.18) für die Transformationseigenschaften von M_+ und M_- unwesentlich. Daher kann die Integration in (5.18) näherungsweise ausgeführt werden, wobei für den Beitrag $\varphi(\alpha)$ zur potentiellen Energie $V(\alpha)$ der übliche Ansatz [1, 13, 14] gemacht wird:

$$\varphi(\alpha) = U_{od} (1 - \cos 3\alpha) \quad (5.23)$$

Dabei soll der Index d von U_{od} andeuten, daß sich die Höhe der Rotationsbarriere (5.23) ändert, wenn sich der Abstand d der Ligandenebenen ändert. Wegen der erwähnten Unkenntnis in bezug auf $\varphi(\alpha)$ kann U_{od} nur empirisch bestimmt werden. Der Ansatz (5.23) ist als Anfang einer Fourier-Reihenentwicklung von $\varphi(\alpha)$ zu verstehen. Wegen $V_{rr}(\alpha) = \varphi(\alpha) + \tilde{V}_{rr}(\alpha)$ kann man nun setzen:

$$\tilde{f}_{rr}(\alpha) = e^{\frac{i}{\hbar} \tilde{V}_{rr}(\alpha)} \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} \quad (5.24)$$

Wie bewiesen wurde, gilt:

$$\tilde{f}_{rr}(\alpha + \frac{2\pi}{3}) = (132) \tilde{f}_{rr}(\alpha)$$

$$\tilde{f}_{rr}(-\alpha) = \tilde{f}_{rr}(2\pi - \alpha) = (23)(56) \tilde{f}_{rr}(\alpha)$$

Mit:

$$(123)Q = Q(123) = Q, \quad (123)P = P(123) = P$$

$$(23)(56)Q = Q(23)(56) = Q, \quad (23)(56)P = P(23)(56) = P$$

folgt:

$$Q\tilde{f}_{rr}(\alpha) = Q\tilde{f}_{rr}(\frac{2\pi}{3} + \alpha) = Q\tilde{f}_{rr}(\alpha)$$

$$P\tilde{f}_{rr}(\alpha) = P\tilde{f}_{rr}(\frac{2\pi}{3} + \alpha) = P\tilde{f}_{rr}(-\alpha)$$

Daher kann man $Q\tilde{f}_{rr}(\alpha)$ bzw. $P\tilde{f}_{rr}(\alpha)$ in eine Fourier-Reihe entwickeln, wobei die Ligandeneigenschaften in die Fourier-Koeffizienten eingehen:

$$Q\tilde{f}_{rr}(\alpha) = \frac{1}{2} q_0 + \sum_{\nu}^{\infty} q_{\nu} \cos 3\nu\alpha$$

$$P\tilde{f}_{rr}(\alpha) = \frac{1}{2} p_0 + \sum_{\nu}^{\infty} p_{\nu} \cos 3\nu\alpha$$

(5.25)

mit den Fourier-Koeffizienten:

$$q_{\nu} = \frac{3}{\pi} \int_0^{2\pi/3} d\beta Q\tilde{f}_{rr}(\beta) \cos 3\nu\beta$$

$$p_{\nu} = \frac{3}{\pi} \int_0^{2\pi/3} d\beta P\tilde{f}_{rr}(\beta) \cos 3\nu\beta$$

(5.26)

Es folgt unmittelbar, daß sich q_{ν} bzw. p_{ν} nach der identischen Darstellung bzw. der Chiralitätsdarstellung von H transformieren.

Man erhält mit (5.18), (5.23):

1) Fall $U_{od} = 0$

$$M_+ = \frac{\pi}{6} q_0, \quad M_- = \frac{\pi}{6} p_0$$

(5.27)

2) Fall $U_{od} \neq 0$

$$\begin{aligned} M_+ &= \frac{1}{2} q_0 \int_0^{2\pi/3} d\alpha e^{-\frac{U_{od}}{kT}(1-\cos 3\alpha)} + \sum_{\nu}^{\infty} q_{\nu} \int_0^{2\pi/3} d\alpha e^{-\frac{U_{od}}{kT}(1-\cos 3\alpha)} \cos 3\nu\alpha \\ M_- &= \frac{1}{2} p_0 \int_0^{2\pi/3} d\alpha e^{-\frac{U_{od}}{kT}(1-\cos 3\alpha)} + \sum_{\nu}^{\infty} p_{\nu} \int_0^{2\pi/3} d\alpha e^{-\frac{U_{od}}{kT}(1-\cos 3\alpha)} \cos 3\nu\alpha \end{aligned}$$

(5.28)

Die auftretenden Integrale sind im wesentlichen die sog. "modifizierten Besselfunktionen" I_ν (ν ganzzahlig) mit:

$$\begin{aligned} I_\nu(x) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\alpha e^{x \cos \alpha} \cos \nu \alpha \\ &= \frac{3}{\pi} \int_0^{\pi/3} d\alpha e^{x \cos 3\alpha} \cos 3\nu \alpha \end{aligned} \quad (5.29)$$

Es gilt nämlich:

$$\int_0^{\pi/3} d\alpha e^{-\frac{U_{od}}{kT}(1-\cos 3\alpha)} \cos 3\nu \alpha = \frac{\pi}{3} e^{-\frac{U_{od}}{kT}} I_\nu\left(\frac{U_{od}}{kT}\right) \equiv j_\nu\left(\frac{U_{od}}{kT}\right) \quad (5.30)$$

Die Funktionen $\frac{3}{\pi} j_\nu(x) = e^{-x} I_\nu(x)$ sind in [27] tabelliert. Damit ergibt sich endgültig:

$$\begin{aligned} M_+ &= \frac{1}{2} q_0 \cdot j_0\left(\frac{U_{od}}{kT}\right) + \sum_\nu q_\nu \cdot j_\nu\left(\frac{U_{od}}{kT}\right) \\ M_- &= \frac{1}{2} p_0 \cdot j_0\left(\frac{U_{od}}{kT}\right) + \sum_\nu p_\nu \cdot j_\nu\left(\frac{U_{od}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (5.31)$$

Dieser Darstellung von M_+ und M_- kann man entnehmen, in welchem Umfang der Anteil $\varphi(\alpha) = U_{od}(1 - \cos 3\alpha)$ der potentiellen Energie die Ausdrücke M_+ , M_- beeinflusst. Die für die Berechnung des Zustandsintegrals notwendige Integration geht nur in die Koeffizienten j_ν ein, welche sich nach der identischen Darstellung von H transformieren.

Als formale Lösung für die gesuchten Funktionen K und F erhält man:

$$\begin{aligned} K &= \frac{Z_{rr} - Z_{rs}}{Z_{rr} + Z_{rs}} = \frac{M_-}{M_+} \\ K &= \frac{\frac{1}{2} p_0 \cdot j_0\left(\frac{U_{od}}{kT}\right) + \sum_\nu p_\nu \cdot j_\nu\left(\frac{U_{od}}{kT}\right)}{\frac{1}{2} q_0 \cdot j_0\left(\frac{U_{od}}{kT}\right) + \sum_\nu q_\nu \cdot j_\nu\left(\frac{U_{od}}{kT}\right)} \end{aligned} \quad (5.32)$$

$$F = \ln \frac{Z_{rr}}{Z_{rs}} = \ln \frac{M_+ + M_-}{M_+ - M_-} = \ln \frac{1+K}{1-K}$$

$$F = K \sum_n^{\infty} \frac{2}{2n+1} K^{2n} \quad (5.33)$$

Die Chiralitätsfunktionen K und F werden über die Funktionen

$j_\nu(\frac{U_{od}}{kT})$ vom Verhältnis $\frac{U_{od}}{kT}$ mitbestimmt. Für den Grenzfall, daß $\frac{U_{od}}{kT}$ sehr klein bzw. sehr groß ist, sind die Funktionen K und F näherungsweise unabhängig von $\frac{U_{od}}{kT}$, d.h. demnach unabhängig von der Temperatur. Es gilt:

1) "Hochtemperatur-Grenzfall": $x = \frac{U_{od}}{kT}$ klein

$$e^{-x} \approx 1$$

$$I_\nu(x) \approx \frac{(\frac{1}{2}x)^\nu}{\Gamma(\nu+1)} \quad (\text{vgl. [27]}) \quad \longrightarrow \quad \begin{aligned} I_\nu(x) &\approx 0 \text{ für } \nu \neq 0 \\ I_0(x) &\approx 1 \end{aligned}$$

$$K \approx \frac{p_0}{q_0} ; \quad F \approx \frac{p_0}{q_0} \sum_n^{\infty} \frac{2}{2n+1} \left(\frac{p_0}{q_0}\right)^{2n} = \ln \frac{q_0 + p_0}{q_0 - p_0} \quad (5.34)$$

2) Grenzfall hoher Barriere: $x = \frac{U_{od}}{kT}$ groß

$$j_\nu(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi x}} \left\{ 1 - \frac{4\nu^2 - 1}{8x} + \frac{(4\nu^2 - 1)(4\nu^2 - 9)}{2!(8x)^2} - \dots \right\} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi x}}$$

d.h. für große x ist $j_\nu(x)$ näherungsweise unabhängig von der Ordnung ν .

Damit gilt in diesem Grenzfall:

$$K \approx \frac{\frac{1}{2}p_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} p_\nu}{\frac{1}{2}q_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} q_\nu} , \quad F \approx \ln \frac{\frac{1}{2}(q_0 + p_0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} (q_\nu + p_\nu)}{\frac{1}{2}(q_0 - p_0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} (q_\nu - p_\nu)} \quad (5.35)$$

6.o Grenzfall $V(\alpha) = \varphi(\alpha)$

Für die potentielle Energie der innermolekularen Bewegung gilt nach Abschnitt 2.o der Ansatz:

$$V(\alpha) = \varphi(\alpha) + \tilde{V}(\alpha)$$

Dabei soll $\varphi(\alpha)$ den ligandenunabhängigen Anteil darstellen. $\tilde{V}(\alpha)$ ist die potentielle Energie der direkten Wechselwirkung der Liganden des einen mit den Liganden des anderen Zentrums. Als Wechselwirkung kommt nur elektrostatische Wechselwirkung und/oder van der Waals'sche Wechselwirkung in Frage. [19,20,36,17]. Die van der Waals'sche Wechselwirkung hängt empfindlich vom Abstand d der Ligandenebenen ab (vgl. Skizze (4.1)). Falls der Abstand d groß genug ist - z.B. für ein Gerüst der Form $\text{>C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}<$, ist die van der Waals'sche Wechselwirkung gering. Im Gegensatz zur Auffassung der klassischen Stereochemie hat sich ergeben, daß innere Rotation stets - in größerem oder kleinerem Maße - behindert ist [20,48]: Wenn man von elektrostatischer Wechselwirkung der Liganden absieht, gilt für genügend große Abstände

$$V(\alpha) \approx \varphi(\alpha)$$

und die Asymmetrie der Massenverteilung in Rotor und Molekülrest bestimmt dann im hier behandelten Modell die Chiralitätsfunktionen K und F .

Es erscheint als sinnvoll, den Grenzfall $V(\alpha) = \varphi(\alpha)$ zu untersuchen, wobei sich insbesondere der Vorteil der Verwendung der Operatoren P, Q nach (5.8) demonstrieren läßt.

Nach (A 1.2) ist die Determinante $\det G(\alpha)$ des erweiterten Trägheitstensors von folgender Struktur:

$$\det G(\alpha) = [\det G] \cdot \left\{ 1 + \sum_i^{15} t_i \cdot \Delta_i(\alpha) \right\} \quad (6.1)$$

wobei gilt:

$[\det G]$, t_i ($i=1, \dots, 15$) sind in den Ligandenmassen m_1, m_2, m_3 bzw. m_4, m_5, m_6 absolut-invariante Funktionen, die aus Massenträgheitsmomenten 1. und 2. Art und anderen, durch die Massenvertei-

lung in Rotor und Molekülrest bestimmten Ausdrücken aufgebaut sind,

$\Delta_i(\alpha)$, ($i=1, \dots, 15$) sind Polynome in den A, B, a, b , d.h. nach (4.3), (4.9) Polynome in den Koordinaten der Schwerpunkte CT, CF , wobei als Koeffizienten trigonometrische Funktionen von α auftreten.

Für $m_1 = m_2 = m_3$ bzw. $m_4 = m_5 = m_6$ gilt entsprechend Definition (4.2), (4.8) von A, B bzw. a, b :

$$A = B = 0 \quad \text{bzw.} \quad a = b = 0$$

und es folgt in beiden Fällen (vgl. (A1.1)):

$$\left. \begin{array}{l} \det G_{rr}(\alpha) \\ m_1=m_2=m_3 \\ \text{bzw.} \\ m_4=m_5=m_6 \end{array} \right\} \quad \left| \quad = \quad \left[\det G \right] \right| > 0 \quad \left. \begin{array}{l} \\ m_1=m_2=m_3 \\ \text{bzw.} \\ m_4=m_5=m_6 \end{array} \right\}$$

denn $\det G(\alpha) > 0$ gilt stets, da G symmetrisch ist und alle Eigenwerte von G Hauptträgheitsmomente, d.h. positiv sind. Wegen der Stetigkeit von $\det G(\alpha)$ in Abhängigkeit von den Massen gibt es eine Umgebung der Stelle $m_1 = m_2 = m_3$ bzw. $m_4 = m_5 = m_6$, in der gilt:

$$|X| = \frac{|\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]|}{[\det G]} \leq 1 \quad (6.2)$$

$[\det G]$ kann in dieser Umgebung das Vorzeichen nicht wechseln, d.h. es gilt dort:

$$[\det G] > 0 \quad (6.3)$$

Damit läßt sich die folgende Umformung machen:

$$\sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} = \sqrt{[\det G]} \cdot \sqrt{1 + \frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}} = \sqrt{[\det G]} \cdot \sqrt{1+X} \quad (6.4)$$

Für $|x| \leq 1$ kann man $\sqrt{1+x}$ in eine konvergierende Potenzreihe in der Größe x entwickeln:

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 \pm \dots \quad \text{für } |x| \leq 1 \quad (6.5)$$

Weil sich winkelunabhängige, absolut-invariante Faktoren von Z_{rr} , Z_{rs} bei der Bildung von Quotienten der Zustandsintegrale wegekürzen, folgt damit aus (5.18) für $\tilde{V}_{rr} = 0$:

$$\begin{aligned} Z_{rr} - Z_{rs} &\sim \int_{-\pi/3}^{\pi/3} d\alpha \, \bar{e}^{\frac{1}{K\tau} \varphi(\alpha)} P\left\{1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 \pm \dots\right\} \\ Z_{rr} + Z_{rs} &\sim \int_{-\pi/3}^{\pi/3} d\alpha \, \bar{e}^{\frac{1}{K\tau} \varphi(\alpha)} Q\left\{1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 \pm \dots\right\} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Durch Verkürzung der Integration erhält man demnach über die Anwendung der Operatoren P, Q eine Entwicklung nach homogenen Polynomen in den Ligandenmassen, welche sich nach der Chiralitätsdarstellung bzw. der identischen Darstellung der Gruppe H transformieren, d.h. welche als relative bzw. absolute Invarianten von H aufzufassen sind.

Wegen der in (6.1) beschriebenen Form von $\det(G)$ treten in der n -ten Ordnung der Entwicklung von $Z_{rr} \pm Z_{rs}$ folgende Ausdrücke auf:

$$\begin{aligned} P\left(\frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}\right)^n &= \frac{1}{[\det G]^n} \sum_{i_1, \dots, i_n}^{1, 45} t_{i_1} \cdot t_{i_2} \cdots t_{i_n} P_{\Delta_{i_1}(\alpha) \cdots \Delta_{i_n}(\alpha)} \\ Q\left(\frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}\right)^n &= \frac{1}{[\det G]^n} \sum_{i_1, \dots, i_n}^{1, 45} t_{i_1} \cdot t_{i_2} \cdots t_{i_n} Q_{\Delta_{i_1}(\alpha) \cdots \Delta_{i_n}(\alpha)} \end{aligned} \quad (6.7)$$

wobei die Vertauschbarkeit von absolut-invarianten Funktionen mit P, Q ausgenutzt wird. Nach (A 1.6) ist

$$\Delta_{i_1} \cdot \Delta_{i_2} \cdots \Delta_{i_n}(\alpha)$$

ein Polynom in den A, B, a, b, d, h , demnach ein Polynom in den Diffe-

renzen der m_1, m_2, m_3 und der m_4, m_5, m_6 . Es gilt:

$$\begin{aligned}
 P &= P_1 \cdot P_2 & ; & & Q &= Q_1 \cdot Q_2 \\
 P_1 &= (1) + (123) + (132) - (12) - (13) - (23) \\
 P_2 &= (1) + (456) + (465) - (45) - (46) - (56) \\
 Q_1 &= (1) + (123) + (132) + (12) + (13) + (23) \\
 Q_2 &= (1) + (456) + (465) + (45) + (46) + (56) \quad (6.8)
 \end{aligned}$$

$\frac{1}{6}P_i$ bzw. $\frac{1}{6}Q_i$ ist der Projektionsoperator auf die alternierende bzw. die identische Darstellung der Gruppe H_i ($i=1,2$) nach (1.5). Es folgt für einen Ausdruck $A^\alpha B^\beta a^\gamma b^\delta$:

$$\begin{aligned}
 P A^\alpha B^\beta a^\gamma b^\delta &= (P_1 A^\alpha B^\beta) (P_2 a^\gamma b^\delta) \\
 Q A^\alpha B^\beta a^\gamma b^\delta &= (Q_1 A^\alpha B^\beta) (Q_2 a^\gamma b^\delta) \quad (6.9)
 \end{aligned}$$

Für die Berechnung der Ausdrücke in (6.9) sind die folgenden Eigenschaften ganzer rationaler Funktionen von Nutzen:

Satz: Eine ganze rationale Funktion $g(x_1, x_2, \dots, x_k)$ hängt dann und nur dann ausschließlich von den Differenzen der x_i ab, wenn gilt (vgl. auch [26]):

$$\sum_{i=1}^{1,k} \frac{\partial}{\partial x_i} g(x_1, x_2, \dots, x_k) = 0 \quad (6.10)$$

Beweis: Man kann folgende Transformation durchführen

$$\begin{aligned}
 \zeta_1 &= x_1, & \zeta_2 &= x_2 - x_1, & \dots, & \zeta_k &= x_k - x_1 \\
 (\text{wobei für eine Differenz } (x_i - x_j) \text{ gilt: } x_i - x_j &= \zeta_i - \zeta_j)
 \end{aligned}$$

mit der Umkehtung

$$x_1 = \zeta_1, \quad x_2 = \zeta_2 + \zeta_1, \quad \dots, \quad x_k = \zeta_k + \zeta_1$$

a) $g(x_1, \dots, x_k)$ hänge nur von Differenzen der $x_1, \dots, x_k$ ab.
d.h.:

$$g(x_1, \dots, x_k) = \tilde{g}(\zeta_2, \dots, \zeta_k)$$

Dann gilt:

$$\frac{\partial}{\partial \xi_1} \tilde{g}(\xi_2, \dots, \xi_k) = \sum_i^{1,k} \frac{\partial}{\partial x_i} g(x_1, \dots, x_k) \cdot \frac{\partial x_i}{\partial \xi_1} = 0$$

$$\sum_i^{1,k} \frac{\partial}{\partial x_i} g(x_1, \dots, x_k) = 0$$

b) Es liege eine ganze rationale Funktion $g(x_1, \dots, x_k)$ vor mit der Eigenschaft

$$\sum_i^{1,k} \frac{\partial}{\partial x_i} g(x_1, \dots, x_k) = 0$$

Dann folgt daraus:

$$0 = \sum_i^{1,k} \frac{\partial}{\partial x_i} g(x_1, \dots, x_k) \frac{\partial x_i}{\partial \xi_1}$$

$$g(x_1, \dots, x_k) = \tilde{g}(\xi_2, \dots, \xi_k) \quad \text{q.e.d.}$$

Im folgenden werden nur Funktionen von 3 Variablen betrachtet, die Verallgemeinerung auf den Fall beliebig vieler Variablen ist unmittelbar möglich.

Sei $g(m_1, m_2, m_3)$ eine ganze rationale Funktion in Differenzen der m_1, m_2, m_3 . Mit dem in (6.8) eingeführten Operator P_1 gilt dann:

$$P_1 g(m_1, m_2, m_3) = 0 \quad \text{für } m_1 = m_2 \text{ oder } m_1 = m_3 \text{ oder } m_2 = m_3$$

und daher folgt:

$$P_1 g(m_1, m_2, m_3) = \chi(m_1, m_2, m_3) \cdot h(m_1, m_2, m_3)$$

mit h = symmetrische Funktion in den Variablen m_1, m_2, m_3

χ = Vandermondesche Determinante in den

$$= (m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_2 - m_3) = \chi_1$$

Falls $P_1 g(m_1, m_2, m_3) \neq 0$, dann ist $\chi_1 \neq 0$ und nach (6.10) gilt:

$$\sum_i^{1,3} \frac{\partial}{\partial m_i} \chi_1 = 0$$

Es folgt weiter:

$$\sum_i^{1,3} \frac{\partial}{\partial m_i} P_1 g(m_1, m_2, m_3) = 0 = h \sum_i^{1,3} \frac{\partial}{\partial m_i} \chi_1 + \chi_1 \cdot \sum_i^{1,3} \frac{\partial}{\partial m_i} h$$

$$\sum_i^{1,3} \frac{\partial}{\partial m_i} h = 0$$

Somit ergibt sich der Satz:

Für eine ganze rationale Funktion $g(m_1, m_2, m_3)$ mit $P_1 g \neq 0$ (Operator P_1 nach (6.8)) gilt:

$$P_1 g(m_1, m_2, m_3) = h(m_1, m_2, m_3) \cdot \chi_1$$

mit h = symmetrische Funktion in den m_1, m_2, m_3 , welche nur von Differenzen der Variablen abhängt,

$$\chi_1 = \text{Vandermondesche Determinante in } m_1, m_2, m_3. \quad (6.11)$$

Weil alle Aussagen über $P_1 \cdot A^* B^*$, $Q_1 \cdot A^* B^*$ analog auch für $P_2 \cdot a^* b^*$, $Q_2 \cdot a^* b^*$ gelten, kann man sich für die Untersuchung der Entwicklung von $Z_{rr} \pm Z_{rs}$ beschränken auf die Untersuchung von symmetrischen, ganzen rationalen Funktionen in m_1, m_2, m_3 , die nur von Differenzen der Variablen abhängen.

Wie bekannt ist, läßt sich jede symmetrische, ganze rationale Funktion in den 3 Variablen m_1, m_2, m_3 darstellen als ganze rationale Funktion in den 3 elementarsymmetrischen Funktionen $\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_2, \tilde{\varphi}_3$ mit

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_1 &= m_1 + m_2 + m_3 \\ \tilde{\varphi}_2 &= m_1 m_2 + m_1 m_3 + m_2 m_3 \\ \tilde{\varphi}_3 &= m_1 m_2 m_3 \end{aligned} \quad (6.12)$$

d.h. die elementarsymmetrischen Funktionen bilden eine sog. "Integritätsbasis" der ganzen rationalen, symmetrischen Funktionen [26, 29]. Die Funktionen (6.12) bilden eine Integritätsbasis der speziellen symmetrischen Polynome, die nur von den Differenzen der Variablen m_1, m_2, m_3 abhängen. Es zeigt sich jedoch, daß für solche speziellen Polynome eine Basis mit nur 2 Funk-

tionen ausreicht.

Beweis:

Es wird eine Transformation der Integritätsbasis (6.12) durchgeführt mit

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_1 &\longrightarrow \varphi_1 = \tilde{\varphi}_1 \\ \tilde{\varphi}_2 &\longrightarrow \varphi_2 = (m_1 - m_2)^2 + (m_1 - m_3)^2 + (m_2 - m_3)^2 \\ \tilde{\varphi}_3 &\longrightarrow \varphi_3 = (m_1 - m_2)^2 (m_2 - m_3) + (m_2 - m_3)^2 (m_3 - m_1) + (m_3 - m_1)^2 (m_1 - m_2) + \\ &\quad + (m_1 - m_2)^2 (m_1 - m_3) + (m_1 - m_3)^2 (m_3 - m_2) + (m_3 - m_2)^2 (m_2 - m_1)\end{aligned}\quad (6.13)$$

wobei gilt, daß $\varphi_1, \varphi_3, \varphi_2$ symmetrisch sind mit:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \tilde{\varphi}_1 \\ \varphi_2 &= 2\tilde{\varphi}_1^2 - 6\tilde{\varphi}_2 \\ \varphi_3 &= 2\tilde{\varphi}_1^3 - 9\tilde{\varphi}_1\tilde{\varphi}_2 + 27\tilde{\varphi}_3\end{aligned}$$

Als Funktionaldeterminante der Transformation (6.13) erhält man:

$$\frac{\partial(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)}{\partial(\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_2, \tilde{\varphi}_3)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 4\tilde{\varphi}_1 & -6 & 0 \\ 6\tilde{\varphi}_1^2 & -9\tilde{\varphi}_1 & 27 \end{vmatrix}$$

Als Umkehrung von (6.13) ergibt sich:

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_1 &= \varphi_1 \\ \tilde{\varphi}_2 &= \frac{1}{3}\varphi_1^2 - \frac{1}{6}\varphi_2 \\ \tilde{\varphi}_3 &= \frac{1}{27}[\varphi_3 + \varphi_1^3 - \frac{3}{2}\varphi_1\varphi_2]\end{aligned}$$

Damit stellt $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3\}$ auch eine Integritätsbasis dar.

Sei $g(m_1, m_2, m_3)$ eine beliebige, ganze rationale symmetrische Funktion der m_1, m_2, m_3 , die sich nur aus Differenzen der Vari-

ablen aufbaut. Dann gilt mit (6.10):

$$\sum_i^{1,3} \frac{\partial g(m_1, m_2, m_3)}{\partial m_i} = 0$$

Da $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3\}$ eine Integritätsbasis ist, gilt:

$$g(m_1, m_2, m_3) = \bar{g}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$$

Somit folgt:

$$0 = \sum_i^{1,3} \frac{\partial g}{\partial m_i} = \sum_i^{1,3} \left\{ \frac{\partial \bar{g}}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial m_i} + \frac{\partial \bar{g}}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial m_i} + \frac{\partial \bar{g}}{\partial \varphi_3} \frac{\partial \varphi_3}{\partial m_i} \right\}$$

Weil sich φ_2, φ_3 aus Differenzen aufbauen, gilt nach (6.10)

$$\sum_i^{1,3} \frac{\partial \varphi_2}{\partial m_i} = \sum_i^{1,3} \frac{\partial \varphi_3}{\partial m_i} = 0$$

und es ergibt sich:

$$0 = \frac{\partial \bar{g}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)}{\partial \varphi_1} \sum_i^{1,3} \frac{\partial \varphi_1}{\partial m_i} = 3 \frac{\partial \bar{g}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)}{\partial \varphi_1}$$

Daraus folgt, daß h nicht von φ_1 abhängt. Es ergibt sich demnach der Satz: Jede ganze rationale, symmetrische Funktion in 3 Variablen, die nur von Differenzen dieser Variablen abhängt, ist als ganze rationale Funktion in den φ_2, φ_3 nach (6.13) darstellbar.

(6.14)

Die verkleinerte Basis $\{\varphi_2, \varphi_3\}$ erweist sich als sehr vorteilhaft, da sie keine Basisfunktion vom Grade 1 in den Variablen enthält: Dazu wird eine symmetrische, ganze rationale Funktion $g(m_1, m_2, m_3)$ vom Grade N betrachtet, die nur von den Differenzen der m_1, m_2, m_3 abhängt. Bezüglich der Basis $\{\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_2, \tilde{\varphi}_3\}$ nach (6.12) wird g dargestellt durch eine Linearkombination von homogenen Polynomen mit den Potenzprodukten

$$\tilde{\varphi}_1^\nu \cdot \tilde{\varphi}_2^\mu \cdot \tilde{\varphi}_3^g \quad \text{mit} \quad \nu + 2\mu + 3g = N \quad (6.15)$$

Bezüglich der Basis $\{\varphi_2, \varphi_3\}$ nach (6.13) wird g dargestellt durch eine Linearkombination von homogenen Polynomen mit den Potenzprodukten

$$\varphi_2^{\mu'} \cdot \varphi_3^{g'} \quad \text{mit} \quad 2\mu' + 3g' = N \quad (6.16)$$

Es gibt nun viel weniger Paare (μ', g') , die $2\mu' + 3g' = N$ erfüllen, als es Tripel (ν, μ, g) gibt, die $\nu + 2\mu + 3g = N$ erfüllen. Für jede Ordnung N ($N < 6$) gibt es jeweils nur ein einziges Paar (μ', g') , das $2\mu' + 3g' = N$ erfüllt. Im Rahmen der Entwicklung (6.6) liefern die Ausdrücke mit wachsendem N immer kleinere Beiträge, so daß die Ausdrücke mit kleinem N überwiegen.

Die möglichen Potenzprodukte mit den φ_2, φ_3 sind bis zum Grade $N = 7$ in den m_1, m_2, m_3 in der folgenden Tabelle aufgeführt:

N	$\varphi_2^{\mu'} \cdot \varphi_3^{g'}$
1	-
2	φ_2
3	φ_3
4	φ_2^2
5	$\varphi_2 \cdot \varphi_3$
6	φ_3^2, φ_2^3
7	$\varphi_2^2 \cdot \varphi_3$

Für einen beliebigen Grad N eines symmetrischen Polynoms in den m_1, m_2, m_3 , das sich nur aus Differenzen aufbaut, gibt es im allgemeinen f unabhängige Potenzprodukte $\varphi_2^{\mu'} \cdot \varphi_3^{g'}$, und zwar gilt:

1) N gerade: Aus $N = 2\mu' + 3g'$ nach (6.16) folgt, daß g' gerade sein muß. Sei $N = 3\alpha + \beta$ mit α, β ganz und positiv sowie $\beta < 3$. Dann gilt:

$$f = \begin{cases} \frac{\alpha+2}{2} & \text{falls } \alpha \text{ gerade} \\ \frac{\alpha+1}{2} & \text{falls } \alpha \text{ ungerade} \end{cases} \quad (6.17)$$

2) N ungerade: Aus $N = 2\mu' + 3g'$ nach (6.16) folgt, daß g' ungerade sein muß. Sei $N = 3\alpha + \beta$ mit α, β ganz, positiv und $\beta < 3$. Dann gilt:

$$f = \begin{cases} \frac{\alpha+1}{2} & \text{falls } \alpha \text{ ungerade} \\ \frac{\alpha}{2} & \text{falls } \alpha \text{ gerade} \end{cases} \quad (6.18)$$

Falls in (6.13) m_1 durch m_4 , m_2 durch m_5 , m_3 durch m_6 ersetzt wird, dann erhält man die φ_2, φ_3 entsprechenden Funktionen ϕ_2, ϕ_3

$$\begin{aligned}\phi_2 &= (m_4 - m_5)^2 + (m_4 - m_6)^2 + (m_5 - m_6)^2 \\ \phi_3 &= (m_4 - m_5)^2 (m_5 - m_6) + (m_5 - m_6)^2 (m_6 - m_4) + (m_6 - m_4)^2 (m_4 - m_5) + \\ &+ (m_4 - m_5)^2 (m_4 - m_6) + (m_4 - m_6)^2 (m_6 - m_5) + (m_6 - m_5)^2 (m_5 - m_4)\end{aligned}\quad (6.19)$$

Die Basisfunktionen φ_2, φ_3 bzw. ϕ_2, ϕ_3 haben für dieses Modell eine physikalische Bedeutung. Es gilt mit den Funktionen A, B nach (4.2) bzw. a, b nach (4.8):

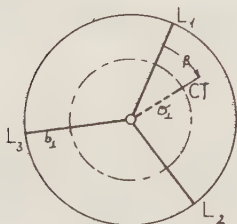
$$\begin{aligned}A^2 + B^2 &= 2 \varphi_2 \\ B^3 - 3A^2B &= 4 \varphi_3 \\ a^2 + b^2 &= 2 \phi_2 \\ b^3 - 3a^2b &= 4 \phi_3\end{aligned}\quad (6.20)$$

Nach (4.5), (4.10) erhält man:

$$A^2 + B^2 = 2 \varphi_2 = \frac{4M_r^2}{b_1^2} \sigma_1^2 \quad ; \quad a^2 + b^2 = 2 \phi_2 = \frac{4M_r^2}{c_1^2} \eta_1^2 \quad (6.21)$$

Die Basisfunktionen φ_2 bzw. ϕ_2 stellen demnach bis auf einen Faktor den Abstand des Schwerpunktes CT des Rotors bzw. CF des Molekülrests von der Achse der inneren Rotation dar.

Die Lage des Rotorschwerpunktes CT relativ zu den Rotorliganden L_1, L_2, L_3 ist unabhängig vom Winkel α . Für $\alpha = 0$ gilt nach (4.3):



$$\sigma_x(0) = \sigma_1 \sin \beta = \frac{b_1}{2M_r} A$$

$$\sigma_y(0) = \sigma_1 \cos \beta = \frac{b_1}{2M_r} B$$

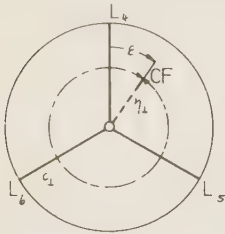
Skizze (6.1)

Damit ergibt sich:

$$4\varphi_3 = B^3 - 3A^2B = 8 \frac{\sigma_1^3}{b_1^3} M_7^3 (\cos^3 \beta - 3 \sin^2 \beta \cos \beta) = 8 \frac{\sigma_1^3 M_7^3}{b_1^3} \cos 3\beta \quad (6.22)$$

Man kann σ_1, β als Polarkoordinaten bezüglich der Achse der inneren Rotation auffassen. Die Lage des Rotorschwerpunktes CT in der (x,y) - Ebene ist durch Angabe der Polarkoordinaten σ_1, β völlig bestimmt.

Für die Polarkoordinaten in der (x,y) - Ebene des Schwerpunktes CF gilt entsprechend Skizze (6.2):



Skizze (6.2)

$$\eta_x = -\eta_1 \sin \epsilon$$

$$\eta_y = -\eta_1 \cos \epsilon$$

Mit (4.9) folgt:

$$|\eta_x| = \eta_1 \sin \epsilon = \frac{c_1}{2M_r} a$$

$$|\eta_y| = \eta_1 \cos \epsilon = \frac{c_1}{2M_r} b$$

und es ergibt sich:

$$4\phi_3 = b^3 - 3a^2b = 8 \frac{c_1^3 M_7^3}{c_1^3} \cos 3\epsilon = (2\phi_2)^{3/2} \cos 3\epsilon \quad (6.23)$$

Man kann η_1, ϵ als Polarkoordinaten bezüglich der Achse der inneren Rotation auffassen. Die Lage des Schwerpunktes CF in der (x,y)-Ebene ist durch Angabe der Polarkoordinaten η_1, ϵ völlig bestimmt. Man erhält jedoch β aus (6.22) bzw. ϵ aus (6.23) nur als Hauptwert mit

$$0 \leq \beta \leq \frac{\pi}{3} \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq \epsilon \leq \frac{\pi}{3}$$

Die Basisfunktionen φ_3, φ_2 bzw. ϕ_3, ϕ_2 bestimmen demnach die Winkel β bzw. ϵ nur bis auf ein Vielfaches von $\frac{2\pi}{3}$ und bis auf das

Vorzeichen, d.h. (6.22) bzw. (6.23) haben für β bzw. ε die folgenden Lösungen:

$$\begin{aligned} \beta &, \beta + \frac{2\pi}{3}, \beta + \frac{4\pi}{3}, 2\pi - \beta, \frac{2\pi}{3} - \beta, \frac{4\pi}{3} - \beta \\ \varepsilon &, \varepsilon + \frac{2\pi}{3}, \varepsilon + \frac{4\pi}{3}, 2\pi - \varepsilon, \frac{2\pi}{3} - \varepsilon, \frac{4\pi}{3} - \varepsilon \end{aligned} \quad (6.24)$$

Die Werte (6.24) bestimmen die Polarwinkel β, ε der Schwerpunkte CT, CF bis auf die Ligandenpermutationen

$$\begin{aligned} (1), (123), (132), (23), (12), (13) & \quad \text{bzw.} \\ (1), (456), (465), (56), (45), (46) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich zusammengefaßt:

1) Eine antisymmetrische, ganze rationale Funktion der Differenzen der 3 Variablen m_1, m_2, m_3 läßt sich stets darstellen als Produkt der Vandermondeschen Determinanten in den 3 Variablen und einer symmetrischen, ganzen rationalen Funktion, die sich nur aus Differenzen der m_1, m_2, m_3 aufbaut.

2) Eine symmetrische, ganze rationale Funktion der Differenzen der 3 Variablen m_1, m_2, m_3 läßt sich stets darstellen als ganze rationale Funktion in den φ_2, φ_3 nach (6.12). Im Gegensatz zu φ_1 sind φ_2, φ_3 durch die Asymmetrie der Verteilung der Ligandeneigenschaft (beschrieben durch m_1, m_2, m_3) auf die Gerüstplätze des betreffenden Zentrums des Molekülmodells bestimmt. In diesem Sinne können φ_2, φ_3 als symmetrische Strukturparameter angesehen werden.

Für ϕ_2, ϕ_3 als Funktionen von m_4, m_5, m_6 gelten diese Aussagen analog.

Nach (6.9) ist es notwendig, die Ausdrücke

$$P_1 A^{\alpha} \cdot B^{\beta} \quad ; \quad Q_1 A^{\alpha} \cdot B^{\beta}$$

für einen beliebigen Grad g ($g = \alpha + \beta$) zu berechnen. Dafür soll ein einfaches Rekursionsverfahren angegeben werden:

Es gilt allgemein

$$P_1 A^{2n} B^{\beta} = 0 \quad \text{für } n, \beta \text{ beliebig, positiv} \quad (6.25)$$

denn:

$$(23) \cdot P = -P$$

$$(23) \cdot \left[(m_2 - m_3)^{2n} (2m_1 - m_2 - m_3)^\beta \right] = (m_2 - m_3)^{2n} (2m_1 - m_2 - m_3)^\beta$$

$$Q_1 A^{2n+1} B^\beta = 0 \quad \text{für } n, \beta \text{ beliebig, positiv} \quad (6.26)$$

denn:

$$(23) \cdot Q = Q$$

$$(23) \left[(m_2 - m_3)^{2n+1} (2m_1 - m_2 - m_3)^\beta \right] = -(m_2 - m_3)^{2n+1} (2m_1 - m_2 - m_3)^\beta$$

Sei der Grad $g = \alpha + \beta =$ gerade der Potenzprodukte $A^\alpha \cdot B^\beta$ vorgegeben. Zu diesem Grad g lassen sich die folgenden, i. a. nichtverschwindenden Ausdrücke mit den Operatoren P_1, Q_1 nach (5.8) erzeugen, welche durch die symmetrischen Funktionen φ_2, φ_3 und die Vandermondesche Determinante χ_1 dargestellt werden sollen:

$$\left. \begin{array}{l} P_1 A^{g-1} B \\ P_1 A^{g-3} B^3 \\ \vdots \\ P_1 A B^{g-1} \end{array} \right\} \frac{g}{2}\text{-Ausdrücke,} \quad \left. \begin{array}{l} Q_1 A^g \\ Q_1 A^{g-2} B^2 \\ \vdots \\ Q_1 B^g \end{array} \right\} \frac{(g+1)}{2}\text{-Ausdrücke} \quad (6.27)$$

Dafür kann man die folgenden rekursiven, linearen Gleichungssysteme aufstellen:

$$\begin{array}{ll} P_1 A^{g-1} B + P_1 A^{g-3} B^3 & = (A^2 + B^2) P_1 A^{g-3} B = 2\varphi_2 P_1 A^{g-3} B \\ P_1 A^{g-1} B + 2P_1 A^{g-3} B^3 + P_1 A^{g-5} B^5 & = (A^2 + B^2)^2 P_1 A^{g-5} B = 4\varphi_2^2 P_1 A^{g-5} B \\ \vdots & \vdots \\ P_1 A^{g-1} B + \dots & \dots + P_1 A B^{g-1} - (A^2 + B^2)^{\frac{g-2}{2}} P_1 A B = (2\varphi_2)^{\frac{g-2}{2}} P_1 A B \\ & - 3P_1 A^3 B^{g-3} + P_1 A B^{g-1} = (B^3 - 3A^2 B) P_1 A B^{g-3} = 4\varphi_3 P_1 A B^{g-3} \end{array}$$

(6.28)

$$Q_1 A^g + Q_1 A^{g-2} B^2 = 2 \varphi_2 Q_1 A^{g-2}$$

$$Q_1 A^g + 2 Q_1 A^{g-2} B^2 + Q_1 A^{g-4} B^4 = 4 \varphi_2^2 Q_1 A^{g-4}$$

$$Q_1 A^g + \dots + Q_1 B^g = (2 \varphi_2)^{g/2} Q_1 \cdot 1$$

$$-3 Q_1 A^2 B^{g-2} + Q_1 B^g = 4 \varphi_3 \cdot Q_1 B^{g-3}$$

(6.29)

Für den Fall $g = \alpha + \beta$ ungerade erhält man die entsprechenden linearen Gleichungssysteme, wenn man im Gleichungssystem (6.28) P_1 durch Q_1 bzw. im Gleichungssystem (6.29) Q_1 durch P_1 ersetzt. Die Gleichungssysteme (6.28), (6.29) sind rekursiv, da auf der rechten Seite der Operator P_1 bzw. Q_1 auf Potenzprodukte von A, B vom Grade $g' < g$ angewendet wird. Die Koeffizientendeterminanten D_I für (6.28) und D_{II} für (6.29) sind vom gleichen Typ. Für das System (6.29) etwa lautet D_{II} :

$$D_{II} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 3 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 1 & \left(\frac{g}{2}\right) & \dots & \dots & \left(\frac{g}{2}-1\right) & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & -3 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad (6.30)$$

Für die Determinante D_I des Systems (6.28) muß man nur $\frac{g}{2}$ in (6.30) durch $(\frac{g}{2} - 1)$ ersetzen. Eine Determinante des Typs (6.30) läßt sich mit Hilfe der Beziehung

$$(-1)^{n+1} \sum_{\nu=0}^{n-1} (-1)^\nu \binom{n}{\nu} = 1$$

sofort umformen in

$$D_{II} = \begin{vmatrix} 1 & & & & \\ 1 & 1 & & & \\ 1 & 2 & 1 & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \\ & & & 1 & \\ & & & -3 & 4 \end{vmatrix} = 4 = D_I \quad (6.31)$$

Daher ist das Gleichungssystem (6.28) bzw. (6.29) stets auflösbar.

Für die beiden Ausdrücke nach (5.18) mit $\tilde{V}_{rr}(\alpha) = 0$ und der Umformung (6.4):

$$z_{rr} + z_{rs} \sim \int_0^{\pi/3} d\alpha \, \bar{e}^{\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} Q \sqrt{1 + \frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}}$$

$$z_{rr} - z_{rs} \sim \int_0^{\pi/3} d\alpha \, \bar{e}^{\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} P \sqrt{1 + \frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}}$$

gilt demnach: mit Hilfe der Entwicklung (6.6) der Integranden ergeben sich die Integrale als Reihen in den symmetrischen Funktionen $\varphi_2, \varphi_3, \phi_2, \phi_3$, wobei als Koeffizienten entsprechend (6.7) Produkte der Funktionen t_1 und Integrale der Form

$$\int_0^{\pi/3} d\alpha \, \bar{e}^{\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} L(\sin \alpha, \cos \alpha) \quad (6.32)$$

auftreten. Dabei ist $L(\sin \alpha, \cos \alpha)$ eine Linearkombination von Potenzprodukten von $\sin \alpha$ und $\cos \alpha$.

Wie in Abschnitt 5.0 gezeigt wurde, sind

$$Q \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)}, \quad P \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)}$$

d.h. also auch

$$Q \sqrt{1 + \frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}}, \quad P \sqrt{1 + \frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}}$$

gerade Funktionen von α mit der Periode $\frac{2\pi}{3}$. Daher ist $L(\sin\alpha, \cos\alpha)$ ebenso eine gerade Funktion von α mit der Periode $\frac{2\pi}{3}$. Daraus folgt:

$$L(\sin\alpha, \cos\alpha) = \sum_{\nu}^{0, l} a_{\nu} \cos 3\nu\alpha$$

mit $l < \infty$ und Zahlen a_{ν} (6.33)

Somit kommt man zu folgendem Ergebnis: Werden die Integranden nach (6.6) bis zur Ordnung n entwickelt, erhält man die Koeffizienten (5.26) der Fourier-Reihe (5.25) für den hier diskutierten Fall

$$\tilde{f}_{rr}(\alpha) = \sqrt{1 + \frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}}$$

bis zur n -ten Ordnung.

Falls man den üblichen Ansatz (5.23) für $\varphi(\alpha)$ macht:

$$\varphi(\alpha) = U_{od} (1 - \cos 3\alpha)$$

dann folgt aus (6.32) mit (6.33):

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} L(\sin\alpha, \cos\alpha) &= \sum_{\nu}^{0, l} a_{\nu} \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{U_{od}}{kT} (1 - \cos 3\alpha)} \cos 3\nu\alpha \\ &= \sum_{\nu}^{0, l} a_{\nu} \cdot j_{\nu}\left(\frac{U_{od}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (6.34)$$

wobei $j_{\nu}(x)$ die in (5.30) eingeführten, im wesentlichen durch die modifizierten Besselfunktionen bestimmten Funktionen sind.

Man erhält demnach mit Hilfe von (6.6) die Ergebnisse für K und F in der Form (5.32), (5.33) bis zur n -ten Ordnung. Die Reihenentwicklung für $Z_{rr} - Z_{rs}$ wird durch den Faktor $\chi_1 \cdot \chi_2$ mit den Vandermondeschen Determinanten

$$\chi_1 = (m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_2 - m_3)$$

$$\chi_2 = (m_4 - m_5)(m_4 - m_6)(m_5 - m_6)$$

zu einer Chiralitätsfunktion.

Die Vorteile der Entwicklung (6.6) liegen darin, daß

1.) die in $\det G(\alpha)$ auftretenden, für die Massenverteilung im Molekül charakteristischen Funktionen t_1 (vgl. 6.1)) erhalten bleiben (im Gegensatz etwa zu einer Taylorentwicklung der Integranden nach den Ligandenmassen $m_1, m_2, \dots, m_6$),

2.) eine große Vereinfachung dadurch erzielt wird, daß besonders in den niedrigen Ordnungen nur wenige Potenzprodukte von φ_2, φ_3 und ϕ_2, ϕ_3 möglich sind. Durch das angegebene Rekursionsverfahren lassen sich diese möglichen Potenzprodukte in einfacher Weise aus einem linearen Gleichungssystem ermitteln,

3.) die Entwicklung physikalisch interpretiert werden kann, da φ_2, φ_3 bzw. ϕ_2, ϕ_3 als Strukturparameter angesehen werden können, denn die symmetrischen Funktionen φ_2, φ_3 bzw. ϕ_2, ϕ_3 werden von der Asymmetrie der Massenverteilung am Zentrum mit den Liganden L_1, L_2, L_3 bzw. L_4, L_5, L_6 bestimmt,

4.) man unmittelbar eine Reihenentwicklung der Koeffizienten der Fourier-Reihen der betrachteten Integrale erhält.

7.0 Ergebnis für den Grenzfall $V(\alpha) = \varphi(\alpha)$

(6.6) stellt eine Potenzreihe dar in der Größe

$$x \equiv \frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}$$

wobei in x Monome in den Differenzen A, B, a, b , der Massen m_1, m_2, m_3 und m_4, m_5, m_6 von verschiedener Ordnung vorkommen. Im folgenden sollen mit Hilfe der Potenzreihenentwicklung (6.6) die Funktionen

$$F \equiv \ln \frac{Z_{rr}}{Z_{rs}} \quad ; \quad K \equiv \frac{Z_{rr} - Z_{rs}}{Z_{rr} + Z_{rs}}$$

bis zum Grad 3 in den Massendifferenzen der m_1, m_2, m_3 berechnet werden. Daher wird die Entwicklung der Wurzel nach (6.5) nach der dritten Ordnung abgebrochen:

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \frac{1}{16}x^3$$

Aus der Tabelle (A 1.7) ersieht man, daß folgende Produkte der Funktionen Δ_i nach (A 1.6) berücksichtigt werden müssen:

Ordnung der Entwicklung	Faktor	Produkte der Δ_i
X	1	$\left[\begin{array}{l} \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4, \Delta_5, \Delta_6, \Delta_7 = \Delta_1^2, \Delta_8 = \Delta_1 \Delta_4, \Delta_9 = \Delta_1 \Delta_5, \\ \Delta_{10} = \Delta_1^3, \Delta_{11} = \Delta_1^2 \Delta_2, \Delta_{12} = \Delta_1^2 \Delta_3, \Delta_{15} = \Delta_1^2 \Delta_6 \end{array} \right]$
X^2	1 2	$\left[\begin{array}{l} \Delta_1^2, \Delta_2^2, \Delta_3^2, \Delta_6^2 \\ \Delta_1 \Delta_2, \Delta_1 \Delta_3, \Delta_1 \Delta_4, \Delta_1 \Delta_6, \Delta_1 \Delta_5, \Delta_1 \Delta_7 = \Delta_1^3 \\ \Delta_1 \Delta_9 = \Delta_1^2 \Delta_3, \Delta_2 \Delta_3, \Delta_2 \Delta_4, \Delta_2 \Delta_5, \Delta_2 \Delta_6, \\ \Delta_2 \Delta_7 = \Delta_1^2 \Delta_2, \Delta_2 \Delta_9 = \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3, \Delta_3 \Delta_4, \Delta_3 \Delta_5, \Delta_3 \Delta_6, \\ \Delta_3 \Delta_7 = \Delta_1^2 \Delta_3, \Delta_3 \Delta_9 = \Delta_1 \Delta_3^2, \Delta_4 \Delta_6, \Delta_5 \Delta_6, \\ \Delta_6 \Delta_7 = \Delta_1^2 \Delta_6, \Delta_6 \Delta_9 = \Delta_1 \Delta_3 \Delta_6 \end{array} \right]$
X^3	1 3 6	$\left[\begin{array}{l} \Delta_1^3, \Delta_2^3, \Delta_3^3, \Delta_6^3 \\ \Delta_1^2 \Delta_2, \Delta_1^2 \Delta_3, \Delta_1^2 \Delta_6, \Delta_1 \Delta_2^2, \Delta_2^2 \Delta_3, \Delta_2^2 \Delta_6 \\ \Delta_1 \Delta_3^2, \Delta_2 \Delta_3^2, \Delta_3^2 \Delta_6, \Delta_1 \Delta_6^2, \Delta_2 \Delta_6^2, \Delta_3 \Delta_6^2 \\ \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3, \Delta_1 \Delta_2 \Delta_6, \Delta_2 \Delta_3 \Delta_6, \Delta_1 \Delta_3 \Delta_6 \end{array} \right]$

Die Anwendung der Operatoren P_1, Q_1 auf Potenzprodukte $A^\alpha B^\beta$ vom Grad $g = \alpha + \beta$ ergibt nach (6.28), (6.29):

Grad g		
0	$Q_1 1 = 6$	$P_1 1 = 0$
1	$Q_1 B = 0$	$P_1 A = 0$
2	$Q_1 A^2 = 6 \varphi_2$ $Q_1 B^2 = 6 \varphi_2$	$P_1 AB = 0$
3	$Q_1 A^2 B = -6 \varphi_3$ $Q_1 B^3 = 6 \varphi_3$	$P_1 A^3 = -18\sqrt{3} \chi_1$ $P_1 AB^2 = 18\sqrt{3} \chi_1$
4	$Q_1 A^4 = 9 \varphi_2^2$ $Q_1 A^2 B^2 = 3 \varphi_2^2$ $Q_1 B^4 = 9 \varphi_2^2$	$P_1 A^3 B = 0$ $P_1 AB^3 = 0$
5	$Q_1 A^4 B = -9 \varphi_2 \varphi_3$ $Q_1 A^2 B^3 = -3 \varphi_2 \varphi_3$ $Q_1 B^5 = 15 \varphi_2 \varphi_3$	$P_1 A^5 = -45\sqrt{3} \varphi_2 \chi_1$ $P_1 A^3 B^2 = 9\sqrt{3} \varphi_2 \chi_1$ $P_1 AB^4 = 27\sqrt{3} \varphi_2 \chi_1$
6	$Q_1 A^6 = \frac{33}{2} \varphi_2^3 - 6 \varphi_3^2$ $Q_1 A^4 B^2 = \frac{3}{2} \varphi_2^3 + 6 \varphi_3^2$ $Q_1 A^2 B^4 = \frac{9}{2} \varphi_2^3 - 6 \varphi_3^2$ $Q_1 B^6 = \frac{27}{2} \varphi_2^3 + 6 \varphi_3^2$	$P_1 A^5 B = 18\sqrt{3} \varphi_3 \chi_1$ $P_1 A^3 B^3 = -18\sqrt{3} \varphi_3 \chi_1$ $P_1 AB^5 = 18\sqrt{3} \varphi_3 \chi_1$

Die Tabelle wurde unter Berücksichtigung von (6.25), (6.26) aufgestellt. Wenn man $Q_1 A^2$ bzw. $P_1 A^3$ berechnet, dann erhält man $Q_1 B^2$ bzw. $P_1 AB^2$ über die Gleichungen:

$$Q_1 A^2 + Q_1 B^2 = (A^2 + B^2) Q_1 1 = 12 \varphi_2$$

$$P_1 A^3 + P_1 AB^2 = (A^2 + B^2) P_1 A = 0$$

Alle übrigen Ausdrücke der Tabelle erhält man dann nach den Rekursionsverfahren (6.28), (6.29).

Entsprechend der Definition (A 1.4) bestehen die Funktionen

$\zeta_1, \dots, \zeta_6$ aus Monomen $A^\alpha \cdot B^\beta \cdot a^{\alpha'} b^{\beta'}$ vom Grade $g = \alpha + \beta$ in m_1, m_2, m_3 und $g' = \alpha' + \beta'$ in m_4, m_5, m_6 . Damit ergibt sich die folgende Tabelle unter Beachtung der Relationen (A 1.5)).

Grad q/g'		
1/1	$P \zeta_1 = 0$	$Q \zeta_1 = 0$
2/1 bzw. 1/1	$P \zeta_2 = 0$ $P \zeta_3 = 0$ $P \zeta_4 = 0$ $P \zeta_5 = 0$ $P \zeta_6 = 0$	$Q \zeta_2 = 0$ $Q \zeta_3 = 0$ $Q \zeta_4 = 0$ $Q \zeta_5 = 0$ $Q \zeta_6 = 0$
2/2	$P \zeta_1^2 = 0$ $P \zeta_2^2 = 0$ $P \zeta_1 \zeta_2 = 0$	$Q \zeta_1^2 = 72 \varphi_2 \phi_2$ $Q \zeta_2^2 = 72 \varphi_2 \phi_2$ $Q \zeta_1 \zeta_2 = 0$
2/4	$P \zeta_3^2 = 0$ $P \zeta_4^2 = 0$ $P \zeta_3 \zeta_4 = 0$	$Q \zeta_3^2 = 144 \varphi_2 \phi_2^2$ $Q \zeta_4^2 = 144 \varphi_2 \phi_2^2$ $Q \zeta_3 \zeta_4 = 0$
2/3 bzw. 3/2	$P \zeta_1 \zeta_5 = 0$ $P \zeta_1 \zeta_6 = 0$ $P \zeta_2 \zeta_5 = 0$ $P \zeta_2 \zeta_6 = 0$ $P \zeta_1 \zeta_3 = 0$ $P \zeta_1 \zeta_4 = 0$ $P \zeta_2 \zeta_3 = 0$ $P \zeta_2 \zeta_4 = 0$	$Q \zeta_1 \zeta_5 = 0$ $Q \zeta_1 \zeta_6 = -144 \varphi_3 \phi_2$ $Q \zeta_2 \zeta_5 = -144 \varphi_3 \phi_2$ $Q \zeta_2 \zeta_6 = 0$ $Q \zeta_1 \zeta_3 = 0$ $Q \zeta_1 \zeta_4 = 144 \varphi_2 \phi_3$ $Q \zeta_2 \zeta_3 = -144 \varphi_2 \phi_3$ $Q \zeta_2 \zeta_4 = 0$

Grad g/g		
3/3	$P \zeta_1^3 = 0$ $P \zeta_1^2 \zeta_2 = -3888 \chi_1 \chi_2$ $P \zeta_1 \zeta_2^2 = 0$ $P \zeta_2^3 = 3888 \chi_1 \chi_2$ $P \zeta_3 \zeta_5 = -7776 \chi_1 \chi_2$ $P \zeta_3 \zeta_6 = 0$ $P \zeta_4 \zeta_5 = 0$ $P \zeta_4 \zeta_6 = 7776 \chi_1 \chi_2$	$Q \zeta_1^3 = 0$ $Q \zeta_1^2 \zeta_2 = -144 \varphi_3 \phi_3$ $Q \zeta_1 \zeta_2^2 = 0$ $Q \zeta_2^3 = 144 \varphi_3 \phi_3$ $Q \zeta_3 \zeta_5 = 288 \varphi_3 \phi_3$ $Q \zeta_3 \zeta_6 = 0$ $Q \zeta_4 \zeta_5 = 0$ $Q \zeta_4 \zeta_6 = -288 \varphi_3 \phi_3$
3/4	$P \zeta_1^2 \zeta_3 = 0$ $P \zeta_1^2 \zeta_4 = 0$ $P \zeta_2^2 \zeta_3 = 0$ $P \zeta_2^2 \zeta_4 = 0$ $P \zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 = 0$ $P \zeta_1 \zeta_2 \zeta_4 = 0$	$Q \zeta_1^2 \zeta_3 = 144 \varphi_3 \phi_2^2$ $Q \zeta_1^2 \zeta_4 = 0$ $Q \zeta_2^2 \zeta_3 = -144 \varphi_3 \phi_2^2$ $Q \zeta_2^2 \zeta_4 = 0$ $Q \zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 = 0$ $Q \zeta_1 \zeta_2 \zeta_4 = -144 \varphi_3 \phi_2^2$
3/5	$P \zeta_1 \zeta_3^2 = 0$ $P \zeta_2 \zeta_3^2 = -7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2$ $P \zeta_1 \zeta_4^2 = 0$ $P \zeta_2 \zeta_4^2 = 7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2$ $P \zeta_1 \zeta_3 \zeta_4 = -7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2$ $P \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4 = 0$	$Q \zeta_1 \zeta_3^2 = 0$ $Q \zeta_2 \zeta_3^2 = 288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3$ $Q \zeta_1 \zeta_4^2 = 0$ $Q \zeta_2 \zeta_4^2 = -288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3$ $Q \zeta_1 \zeta_3 \zeta_4 = 288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3$ $Q \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4 = 0$
3/6	$P \zeta_3^3 = 31104 \phi_3 \chi_1 \chi_2$ $P \zeta_4^3 = 0$ $P \zeta_3^2 \zeta_4 = 0$ $P \zeta_3 \zeta_4^2 = -31104 \phi_3 \chi_1 \chi_2$	$Q \zeta_3^3 = 288 \varphi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2)$ $Q \zeta_4^3 = 0$ $Q \zeta_3^2 \zeta_4 = 0$ $Q \zeta_3 \zeta_4^2 = -288 \varphi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2)$

Damit lässt sich mit Hilfe von (A 1.6) sofort ermitteln, was die Anwendung der Operatoren P, Q auf die Potenzprodukte der Funktionen $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_6$ ergibt:

X	$P_{\Delta_1} = P_{\Delta_2} = P_{\Delta_3} = P_{\Delta_4} = P_{\Delta_5} = P_{\Delta_6} = 0$ $P_{\Delta_7} = 0$ $P_{\Delta_8} = 0$ $P_{\Delta_9} = 0$ $P_{\Delta_{10}} = 3888 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$ $P_{\Delta_{11}} = -3888 \chi_1 \chi_2$ $P_{\Delta_{12}} = 0$ $P_{\Delta_{15}} = 0$	$Q_{\Delta_1} = Q_{\Delta_2} = Q_{\Delta_3} = Q_{\Delta_4} = Q_{\Delta_5} = Q_{\Delta_6} = 0$ $Q_{\Delta_7} = 72 \varphi_2 \phi_2$ $Q_{\Delta_8} = 144 \varphi_3 \phi_2$ $Q_{\Delta_9} = 144 \varphi_2 \phi_3$ $Q_{\Delta_{10}} = 144 \varphi_3 \phi_3 \cos 3\alpha$ $Q_{\Delta_{11}} = -144 \varphi_3 \phi_3$ $Q_{\Delta_{12}} = 144 \varphi_3 \phi_2^2 \cos 3\alpha$ $Q_{\Delta_{15}} = 144 \varphi_3 \phi_2^2$
X^2	$P_{\Delta_1^2} = 0$ $P_{\Delta_2^2} = 0$ $P_{\Delta_3^2} = 0$ $P_{\Delta_6^2} = 0$ $P_{\Delta_1 \Delta_2} = 0$ $P_{\Delta_1 \Delta_3} = 0$ $P_{\Delta_1 \Delta_4} = 0$ $P_{\Delta_1 \Delta_5} = 0$ $P_{\Delta_1 \Delta_6} = 0$ $P_{\Delta_1 \Delta_7} = 3888 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$ $P_{\Delta_1 \Delta_9} = 0$ $P_{\Delta_2 \Delta_3} = 0$ $P_{\Delta_2 \Delta_4} = 0$ $P_{\Delta_2 \Delta_5} = 0$ $P_{\Delta_2 \Delta_6} = 0$ $P_{\Delta_2 \Delta_7} = -3888 \chi_1 \chi_2$ $P_{\Delta_2 \Delta_9} = 0$	$Q_{\Delta_1^2} = 72 \varphi_2 \phi_2$ $Q_{\Delta_2^2} = 72 \varphi_2 \phi_2$ $Q_{\Delta_3^2} = 144 \varphi_2 \phi_2^2$ $Q_{\Delta_6^2} = 144 \varphi_2 \phi_2^2$ $Q_{\Delta_1 \Delta_2} = -72 \varphi_2 \phi_2 \cos 3\alpha$ $Q_{\Delta_1 \Delta_3} = 144 \varphi_2 \phi_3$ $Q_{\Delta_1 \Delta_4} = 144 \varphi_3 \phi_2$ $Q_{\Delta_1 \Delta_5} = 144 \varphi_3 \phi_2 \cos 3\alpha$ $Q_{\Delta_1 \Delta_6} = 144 \varphi_2 \phi_3 \cos 3\alpha$ $Q_{\Delta_1 \Delta_7} = 144 \varphi_3 \phi_3 \cos 3\alpha$ $Q_{\Delta_1 \Delta_9} = 144 \varphi_3 \phi_2^2 \cos 3\alpha$ $Q_{\Delta_2 \Delta_3} = -144 \varphi_2 \phi_3 \cos 3\alpha$ $Q_{\Delta_2 \Delta_4} = -144 \varphi_3 \phi_2 \cos 3\alpha$ $Q_{\Delta_2 \Delta_5} = -144 \varphi_3 \phi_2$ $Q_{\Delta_2 \Delta_6} = -144 \varphi_2 \phi_3$ $Q_{\Delta_2 \Delta_7} = -144 \varphi_3 \phi_3$ $Q_{\Delta_2 \Delta_9} = -144 \varphi_3 \phi_2^2$

x^2	$P_{\Delta_3 \Delta_4} = -7776 \chi_1 \chi_2$	$Q_{\Delta_3 \Delta_4} = 288 \varphi_3 \phi_3$
	$P_{\Delta_3 \Delta_5} = -7776 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_3 \Delta_5} = 288 \varphi_3 \phi_3 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_3 \Delta_6} = 0$	$Q_{\Delta_3 \Delta_6} = 144 \varphi_2 \phi_2^2 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_3 \Delta_7} = 0$	$Q_{\Delta_3 \Delta_7} = 144 \varphi_3 \phi_2^2 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_3 \Delta_9} = -7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_3 \Delta_9} = 288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_4 \Delta_6} = -7776 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_4 \Delta_6} = 288 \varphi_3 \phi_3 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_5 \Delta_6} = -7776 \chi_1 \chi_2$	$Q_{\Delta_5 \Delta_6} = 288 \varphi_3 \phi_3$
	$P_{\Delta_6 \Delta_7} = 0$	$Q_{\Delta_6 \Delta_7} = 144 \varphi_3 \phi_2^2$
	$P_{\Delta_6 \Delta_9} = -7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2$	$Q_{\Delta_6 \Delta_9} = 288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3$
x^3	$P_{\Delta_1^3} = 3888 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_1^3} = 144 \varphi_3 \phi_3 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_2^3} = -3888 \chi_1 \chi_2 \cos 6\alpha$	$Q_{\Delta_2^3} = -144 \varphi_3 \phi_3 \cos 6\alpha$
	$P_{\Delta_3^3} = -31104 \phi_3 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_3^3} = -288 \varphi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2) \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_6^3} = -31104 \phi_3 \chi_1 \chi_2 \cos 6\alpha$	$Q_{\Delta_6^3} = -288 \varphi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2) \cos 6\alpha$
	$P_{\Delta_1^2 \Delta_2} = -3888 \chi_1 \chi_2$	$Q_{\Delta_1^2 \Delta_2} = -144 \varphi_3 \phi_3$
	$P_{\Delta_1^2 \Delta_3} = 0$	$Q_{\Delta_1^2 \Delta_3} = 144 \varphi_3 \phi_2^2 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_1^2 \Delta_6} = 0$	$Q_{\Delta_1^2 \Delta_6} = 144 \varphi_3 \phi_2^2$
	$P_{\Delta_2^2 \Delta_1} = 3888 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_2^2 \Delta_1} = 144 \varphi_3 \phi_3 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_2^2 \Delta_3} = 0$	$Q_{\Delta_2^2 \Delta_3} = 144 \varphi_3 \phi_2^2 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_2^2 \Delta_6} = 0$	$Q_{\Delta_2^2 \Delta_6} = 144 \varphi_3 \phi_2^2 \cos 6\alpha$
	$P_{\Delta_3^2 \Delta_1} = -7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_3^2 \Delta_1} = 288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_3^2 \Delta_2} = 7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2$	$Q_{\Delta_3^2 \Delta_2} = -288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3$
	$P_{\Delta_3^2 \Delta_6} = -31104 \phi_3 \chi_1 \chi_2$	$Q_{\Delta_3^2 \Delta_6} = -288 \varphi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2)$
	$P_{\Delta_6^2 \Delta_1} = -7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_6^2 \Delta_1} = 288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_6^2 \Delta_2} = 7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2 \cos 6\alpha$	$Q_{\Delta_6^2 \Delta_2} = -288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3 \cos 6\alpha$
	$P_{\Delta_6^2 \Delta_3} = -31104 \phi_3 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_6^2 \Delta_3} = -288 \varphi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2) \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3} = 0$	$Q_{\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3} = -144 \varphi_3 \phi_2^2$
	$P_{\Delta_1 \Delta_2 \Delta_6} = 0$	$Q_{\Delta_1 \Delta_2 \Delta_6} = -144 \varphi_3 \phi_2^2 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_2 \Delta_3 \Delta_6} = 7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2 \cos 3\alpha$	$Q_{\Delta_2 \Delta_3 \Delta_6} = -288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3 \cos 3\alpha$
	$P_{\Delta_1 \Delta_3 \Delta_6} = -7776 \phi_2 \chi_1 \chi_2$	$Q_{\Delta_1 \Delta_3 \Delta_6} = 288 \varphi_3 \phi_2 \phi_3$

Mit (6.1), (6.6) ergibt sich unter Voraussetzung des Ansatzes (5.23) bei Beachtung der Definition (5.30):

$$\underline{\underline{Z}}_{\underline{\underline{r}}\underline{\underline{r}}} - \underline{\underline{Z}}_{\underline{\underline{r}}\underline{\underline{s}}} \sim$$

$$\begin{aligned} & \sim 3888 j_0 \left(\frac{U_0}{kT} \right) \left\{ -\frac{1}{2} t_4 + \frac{2}{8} (t_2 t_7 + 2 t_5 t_4 + 2 t_5 t_6 + 2 t_6 t_9 \phi_2) + \frac{3}{16} (-t_1^2 t_2 + 2 t_2^2 t_5^2 \phi_2 - 4 t_4 t_5 t_6 \phi_3 - 8 t_5^2 t_6 \phi_3) \right\} + \\ & + j_1 \left(\frac{U_0}{kT} \right) \left\{ \frac{1}{2} t_{10} - \frac{2}{8} (t_1 t_7 - 2 t_3 t_5 - 2 t_4 t_6 - 2 t_3 t_9 \phi_2) + \frac{1}{16} (t_1^3 + 3 t_2^2 t_1 - 6 t_1 t_3^2 \phi_2 - \right. \\ & \quad \left. - 6 t_1 t_6^2 \phi_2 + 12 t_2 t_3 t_6 \phi_2 - 8 t_3^3 \phi_3 - 24 t_3 t_6^2 \phi_3) \right\} + \\ & + j_2 \left(\frac{U_0}{kT} \right) \left\{ \frac{1}{16} (-t_2^3 + 6 t_2 t_6^2 \phi_2 - 8 t_6^3 \phi_3) \right\} \Big]. \end{aligned} \quad (7.1)$$

$$\underline{\underline{Z}}_{\underline{\underline{r}}\underline{\underline{r}}} + \underline{\underline{Z}}_{\underline{\underline{r}}\underline{\underline{s}}} \sim$$

$$\begin{aligned} & \sim 144 j_0 \left(\frac{U_0}{kT} \right) \left\{ \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} t_7 \phi_2 \phi_2 + t_8 \phi_3 \phi_2 + t_9 \phi_2 \phi_3 - t_{11} \phi_3 \phi_3 + t_{15} \phi_3 \phi_2^2 \right) - \right. \\ & \quad - \frac{1}{8} \left(\frac{1}{2} t_1^2 \phi_2 \phi_2 + \frac{1}{2} t_2^2 \phi_2 \phi_2 + t_3^2 \phi_2 \phi_2^2 + t_6^2 \phi_2 \phi_2^2 + 2 t_1 t_3 \phi_2 \phi_3 + \right. \\ & \quad + 2 t_1 t_4 \phi_3 \phi_2 - 2 t_2 t_5 \phi_3 \phi_2 - 2 t_2 t_6 \phi_2 \phi_3 - 2 t_2 t_7 \phi_3 \phi_3 - 2 t_2 t_9 \phi_3 \phi_2^2 + \\ & \quad + 4 t_3 t_4 \phi_3 \phi_3 + 4 t_5 t_6 \phi_3 \phi_3 + 2 t_6 t_7 \phi_3 \phi_2^2 + 4 t_6 t_9 \phi_3 \phi_2 \phi_3 \Big) + \\ & \quad + \frac{3}{16} (-t_1^2 t_2 \phi_3 \phi_3 + t_1^2 t_6 \phi_3 \phi_2^2 + 2 t_2 t_3^2 \phi_3 \phi_2 \phi_3 - 2 t_3^2 t_6 \phi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2) - \\ & \quad \left. - 2 t_1 t_2 t_3 \phi_3 \phi_2^2 + 4 t_1 t_3 t_6 \phi_3 \phi_2 \phi_3 \Big) \right\} \\ & + 144 j_1 \left(\frac{U_0}{kT} \right) \left\{ \frac{1}{2} (t_{10} \phi_3 \phi_3 + t_{12} \phi_3 \phi_2^2) - \frac{1}{8} (-t_1 t_2 \phi_2 \phi_2 + 2 t_1 t_5 \phi_3 \phi_2 + 2 t_1 t_6 \phi_2 \phi_3 + \right. \\ & \quad + 2 t_1 t_7 \phi_3 \phi_3 + 2 t_1 t_9 \phi_3 \phi_2^2 - 2 t_2 t_3 \phi_2 \phi_3 - 2 t_2 t_4 \phi_3 \phi_2 + 4 t_3 t_5 \phi_3 \phi_3 + \\ & \quad + 2 t_3 t_6 \phi_2 \phi_2^2 + 2 t_3 t_7 \phi_3 \phi_2^2 + 4 t_3 t_9 \phi_3 \phi_2 \phi_3 + 4 t_4 t_6 \phi_3 \phi_3 \Big) + \\ & \quad + \frac{1}{16} (t_1^3 \phi_3 \phi_3 - 2 t_3^3 \phi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2) + 3 t_1^2 t_3 \phi_3 \phi_2^2 + 3 t_2^2 t_1 \phi_3 \phi_3 + \\ & \quad + 3 t_2^2 t_3 \phi_3 \phi_2^2 + 6 t_3^2 t_1 \phi_3 \phi_2 \phi_3 + 6 t_1 t_6^2 \phi_3 \phi_2 \phi_3 - \\ & \quad \left. - 6 t_3 t_6^2 \phi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2) - 6 t_1 t_2 t_6 \phi_3 \phi_2^2 - 12 t_2 t_3 t_6 \phi_3 \phi_2 \phi_3 \Big) \right\} + \\ & + 144 j_2 \left(\frac{U_0}{kT} \right) \left\{ \frac{1}{16} (-t_2^3 \phi_3 \phi_3 - 2 t_6^3 \phi_3 (\phi_2^3 - 4 \phi_3^2) + 3 t_2^2 t_6 \phi_3 \phi_2^2 - 6 t_6^2 t_2 \phi_3 \phi_2 \phi_3) \right\} \Big]. \end{aligned}$$

untersuchen:

1) Hochtemperatur-Grenzfall, d.h.

$$K = \chi_1 \chi_2 \cdot 27 \frac{\bar{p}_0}{\bar{q}_0}$$

$$F = \chi_1 \chi_2 \sum_n^{\infty} \frac{2(\chi_1 \chi_2)^{2n}}{2n+1} \cdot \left(27 \frac{\bar{p}_0}{\bar{q}_0} \right)^{2n+1} \quad (7.6)$$

2) Grenzfall einer hohen Barriere, d.h.

$$K = \chi_1 \chi_2 \cdot 27 \frac{\bar{p}_0 + \bar{p}_1 + \bar{p}_2}{\bar{q}_0 + \bar{q}_1 + \bar{q}_2}$$

$$F = \chi_1 \chi_2 \sum_n^{\infty} \frac{2(\chi_1 \chi_2)^{2n}}{2n+1} \cdot \left(27 \frac{\bar{p}_0 + \bar{p}_1 + \bar{p}_2}{\bar{q}_0 + \bar{q}_1 + \bar{q}_2} \right)^{2n+1} \quad (7.7)$$

8.0 Grenzfall $Z \sim \int_0^{2\pi} dx \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} V(x)}$

Setzt man für ein Molekül voraus, daß sich alle innermolekularen Bewegungen klassisch beschreiben lassen, dann kann man bei Annahme einer geeigneten potentiellen Energie E_{pot} das vollständige Zustandsintegral dieses Moleküls untersuchen. (vgl. [5,7,8,9]). Dazu soll vorübergehend das Modell des fast-starren Moleküls aufgegeben werden.

Das betrachtete Molekül bestehe aus N-Atomen. Zur Berechnung des Zustandsintegrals muß man über $3N$ generalisierte Impulse und $3N$ dazu kanonisch konjugierte Ortsvariablen integrieren. Da nun die Bewegungen der N Atome des Moleküls keinen Modell-Einschränkungen unterliegen, bereitet die Bestimmung der kanonischen Variablen keine Schwierigkeit. Es gilt für die Hamiltonfunktion E:

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} =$$

$$= \sum_i^{1,N} \frac{1}{2m_i} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + E_{\text{pot}}(x_1, y_1, z_1, \dots, z_N) \quad (8.1)$$

mit

E_{kin}	kinetische Energie des Moleküls
E_{pot}	potentielle " " "
$p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i}$	Komponenten des Impulses des i-ten Atoms in einem raumfesten Koordinatensystem K
x_i, y_i, z_i	Komponenten des Ortsvektors des i-ten Atoms im Koordinatensystem K
m_i	Masse des i-ten Atoms

Für das Zustandsintegral Z gilt definitionsgemäß:

$$Z = \int dp_{x_1} \dots dp_{z_N} \cdot \int dx_1 \dots dx_N dy_N dz_N \cdot e^{-\frac{1}{kT} E} \quad (8.2)$$

Mit (2.7) erhält man als Konfigurationsintegral:

$$Z = (2\pi kT)^{\frac{3N}{2}} \prod_{i=1}^N m_i^{-\frac{3}{2}} \cdot \int dx_1 \dots dz_N \cdot e^{-\frac{1}{kT} E_{pot}}$$

Die Berechnung des vollständigen Zustandsintegrals - in das hier also die äußeren und inneren Rotationen sowie zusätzlich die Molekülschwingungen eingehen - ergibt, daß in dem von der Integration des kinetischen Anteils $\exp(-\frac{E_{kin}}{kT})$ herrührenden Faktor des Zustandsintegrals im Gegensatz zu (2.8) keine Abhängigkeit von generalisierten Koordinaten auftritt. Dieser Befund ist ganz unabhängig von Annahmen über E_{pot} . Damit folgt dann:

$$\frac{Z_{rr}}{Z_{rs}} = \frac{\int dx_1 \dots dz_N \cdot e^{-\frac{1}{kT} E_{rr,pot}}}{\int dx_1 \dots dz_N \cdot e^{-\frac{1}{kT} E_{rs,pot}}}$$

Deshalb erscheint es auch für das Modell des fast-starren Moleküls als sinnvoll, den Grenzfall

$$Z \sim \int_0^{2\pi} d\alpha \cdot e^{-\frac{1}{kT} V(\alpha)} \quad (8.3)$$

zu betrachten. $V(\alpha)$ ist wie vorhin die potentielle Energie der behinderten inneren Rotation.

Zu (8.3) noch eine Bemerkung:

Nach Pitzer [7,8,9] ist für den Fall der Winkelabhängigkeit von $\det G$ im Modell des fast-starren Moleküls folgender Ansatz zu

machen: (mit α_0 fest, $0 \leq \alpha_0 \leq 2\pi$)

$$Z \sim \int_0^{2\pi} d\alpha \sqrt{\det G(\alpha)} e^{-\frac{1}{kT} V(\alpha)} \longrightarrow \sqrt{\det G(\alpha_0)} \int_0^{2\pi} d\alpha e^{-\frac{1}{kT} V(\alpha)} \quad (8.3a)$$

Dabei ist es gleichgültig, welchen Winkel α_0 man wählt. Für sich genommen ist (8.3a) jedoch kein korrekter Ansatz für Z . Um das einzusehen, wird angenommen:

$$V(\alpha) = \varphi(\alpha)$$

Damit gibt es sicher einen ligandenunabhängigen Winkel α_0 (etwa die Stelle des absoluten Minimums von $\varphi(\alpha)$), so daß aus (8.3a) folgt:

$$Z_{rr} - Z_{rs} \sim \left\{ \sqrt{\det G_{rr}(\alpha_0)} - \sqrt{\det G_{rs}(\alpha_0)} \right\} \cdot \int_0^{2\pi} d\alpha e^{-\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)}$$

Die linke Seite dieser Beziehung ist eine Chiralitätsfunktion, die rechte Seite entsprechend (5.21) jedoch nicht, so daß (8.3a) zu einem Widerspruch führt.

Tatsächlich erhält man nur dann ein korrektes Ergebnis, wenn man ein Gesamtzustandsintegral berechnet, in welches Z nach (8.3a) und ein entsprechend inkorrektes Zustandsintegral der Molekülschwingungen als Faktoren eingehen, da es dann zu einer Kompensation der Fehler kommt. Im Modell des fast-starren Moleküls ist daher (8.3) die richtige Beziehung für den Grenzfall, daß der Einfluß des kinetischen Anteils des Zustandsintegrals vernachlässigt werden soll.

Außerdem muß betont werden, daß (8.3) auch darin ein Grenzfall ist, daß sich bei den hier interessierenden Molekülen nur wenige der auftretenden Schwingungen klassisch behandeln lassen [36].

Aus (8.3) folgt analog (5.18):

$$\begin{aligned} Z_{rr} + Z_{rs} &\sim M_+ = \int_0^{\pi/3} d\alpha e^{-\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} Q e^{-\frac{1}{kT} \tilde{V}_{rr}(\alpha)} \\ Z_{rr} - Z_{rs} &\sim M_- = \int_0^{\pi/3} d\alpha e^{-\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} P e^{-\frac{1}{kT} \tilde{V}_{rr}(\alpha)} \end{aligned} \quad (8.4)$$

Nach (5.15) gilt:

$$\begin{aligned}\tilde{V}_{rr}(\alpha) = & f_{14}(g_1) + f_{15}(g_2) + f_{16}(g_3) + \\ & + f_{25}(g_1) + f_{26}(g_2) + f_{24}(g_3) + \\ & + f_{36}(g_1) + f_{34}(g_2) + f_{35}(g_3).\end{aligned}$$

Die Funktion $e^{-\frac{1}{kT}\tilde{V}_{rr}(\alpha)}$ im Integranden von M_+ läßt sich stets in eine Reihe entwickeln. Die Güte der Konvergenz ist entscheidend dafür, ob man nach wenigen Schritten der Entwicklung abbrechen darf. Als spezielle Näherung wird eine solche Beschaffenheit der Liganden L_1, L_2, L_3 bzw. L_4, L_5, L_6 angenommen, daß sich ein "mittleres" Potential $\tilde{V}^0(\alpha)$ mit Hilfe einer geeigneten Funktion $f_{ij}^0(g)$ einführen läßt:

$$\tilde{V}^0(\alpha) = f_{14}^0(g_1) + f_{15}^0(g_2) + f_{16}^0(g_3) + f_{15}^0(g_2) +$$

$$+ f_{26}^0(g_2) + f_{34}^0(g_2) + f_{16}^0(g_3) + f_{24}^0(g_3) + f_{35}^0(g_3) \quad (8.5)$$

wobei gilt:

- 1) $\tilde{V}^0$ transformiert sich nach der identischen Darstellung der Gruppe H, d.h. $\tilde{V}^0$ ist eine absolute Invariante der Gruppe H.

$$2) \frac{1}{kT} |f_{ij}(g) - f_{ij}^0(g)| \quad \text{ist eine kleine Größe.} \quad (8.6)$$

Damit folgt:

$$e^{-\frac{1}{kT}V_{rr}(\alpha)} = e^{-\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))} \cdot e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}_{rr}(\alpha) - \tilde{V}^0(\alpha))} \quad (8.7)$$

Das 2. Näherungsverfahren in der Theorie der Chiralitätsfunktionen [33, 34] legt den Versuch nahe, die Chiralitätsfunktionen K und F zu approximieren durch eine Summe von Beiträgen, welche jeweils nur von den Eigenschaften einer minimalen Anzahl von Liganden abhängen. Dazu wird folgende Definition eingeführt:

$$v_{ij}(g) = e^{-\frac{1}{kT}(f_{ij}(g) - f_{ij}^0(g))} - 1 \quad (8.8)$$

Wegen (8.6) folgt:

$$|U_{ij}| = \text{kleine GröÙe} \quad (8.9)$$

Mit (8.5) ergibt sich:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}_{rr}(\alpha) - \tilde{V}^o(\alpha))} = \\ = (1+U_{14}(\beta_1))(1+U_{25}(\beta_1))(1+U_{36}(\beta_1))(1+U_{15}(\beta_2))(1+U_{26}(\beta_2))(1+U_{34}(\beta_2))(1+U_{16}(\beta_3))(1+U_{24}(\beta_3))(1+U_{35}(\beta_3)) = \\ = 1 + \\ + [U_{14}(\beta_1) + U_{25}(\beta_1) + U_{36}(\beta_1) + U_{15}(\beta_2) + U_{26}(\beta_2) + U_{34}(\beta_2) + U_{16}(\beta_3) + U_{24}(\beta_3) + U_{35}(\beta_3)] + \\ + [U_{14}(\beta_1)U_{15}(\beta_2) + \dots + U_{14}(\beta_1)U_{25}(\beta_1) + \dots] + \\ + [U_{14}(\beta_1)U_{25}(\beta_1)U_{36}(\beta_1) + \dots] + \\ \vdots \\ + [U_{14}(\beta_1)U_{25}(\beta_1)U_{36}(\beta_1)U_{15}(\beta_2)U_{26}(\beta_2)U_{34}(\beta_2)U_{16}(\beta_3)U_{24}(\beta_3)U_{35}(\beta_3)] \quad (8.10) \end{aligned}$$

Wegen der Eigenschaft (8.9) erhält man demnach den Integranden von (8.3) unter Beachtung von (8.7) als eine endliche Summe von aufeinanderfolgenden Summanden von einerseits abnehmender Größenordnung, andererseits zunehmender Anzahl von "beteiligten" Liganden:

Nr.	Funktion	Bemerkung
1	$[U_{14}(\beta_1) + U_{25}(\beta_1) + \dots]$	2-Ligandenfunktionen
2	$[U_{14}(\beta_1)U_{15}(\beta_2) + \dots + U_{14}(\beta_1)U_{25}(\beta_1) + \dots]$	3-Liganden-, 4-Ligandenfunktionen als Produkte zu 2 Faktoren
3	$[U_{14}(\beta_1)U_{25}(\beta_1)U_{36}(\beta_1) + \dots]$	4-, 5-, 6-Ligandenfunktionen als Produkte zu 3 Faktoren
.		
.		
.		
.		
9	$[U_{14}(\beta_1)U_{25}(\beta_1)U_{36}(\beta_1)U_{15}(\beta_2)U_{26}(\beta_2)U_{34}(\beta_2)U_{16}(\beta_3)U_{24}(\beta_3)U_{35}(\beta_3)]$	16-Ligandenfunktion

Dazu sei noch angemerkt, daß die Summe von Produkten zu 4 Faktoren die letzten 4-Ligandenfunktionen, die Summe von Produkten zu 6 Faktoren die letzten 5-Ligandenfunktionen enthalten.

Mit Hilfe der Theorie der Chiralitätsfunktionen [34] bzw. durch Anwendung des Operators P nach (5.8) auf die obigen n-Ligandenfunktionen stellt man fest, daß 1-, 2-, 3-Ligandenfunktionen unter der Anwendung von P verschwinden. Damit ergibt sich:

$$P \bar{e}^{\frac{1}{kT}(\tilde{V}_{rr}(\kappa) - \tilde{V}^0(\kappa))} = P \{ [v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_1) + \dots] + [v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_1) v_{36}(\beta_1) + \dots] + \dots \\ \dots + [v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_1) v_{36}(\beta_1) v_{45}(\beta_2) \dots v_{35}(\beta_3)] \}$$

Für das Integral M_- nach (8.4) folgt somit:

$$M_- = \int_0^{\tau_3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT}(\varphi(\kappa) + \tilde{V}^0(\kappa))} P \{ [v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_1) + \dots] + [v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_1) v_{36}(\beta_1) + \dots] + \dots \\ \dots + [v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_1) \dots v_{35}(\beta_3)] \} \quad (8.11)$$

Der erste nichtverschwindende Anteil von (8.11) stellt bereits eine gute Näherung dar. Es gilt somit in erster Näherung:

$$\bar{e}^{\frac{1}{kT}(\varphi(\kappa))} P \bar{e}^{\frac{1}{kT} \tilde{V}_{rr}(\kappa)} = \bar{e}^{\frac{1}{kT}(\varphi(\kappa) + \tilde{V}^0(\kappa))} P \{ v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_1) + v_{14}(\beta_1) v_{26}(\beta_2) + \\ + v_{14}(\beta_1) v_{36}(\beta_1) + v_{14}(\beta_1) v_{35}(\beta_3) + v_{15}(\beta_2) v_{26}(\beta_2) + v_{15}(\beta_2) v_{24}(\beta_2) + v_{15}(\beta_2) v_{36}(\beta_1) + \\ + v_{15}(\beta_2) v_{34}(\beta_2) + v_{16}(\beta_1) v_{25}(\beta_1) + v_{16}(\beta_3) v_{24}(\beta_3) + v_{16}(\beta_3) v_{34}(\beta_2) + v_{16}(\beta_3) v_{35}(\beta_3) + \\ + v_{25}(\beta_1) v_{36}(\beta_1) + v_{25}(\beta_1) v_{34}(\beta_2) + v_{26}(\beta_2) v_{34}(\beta_2) + v_{26}(\beta_2) v_{35}(\beta_3) + \\ + v_{24}(\beta_3) v_{36}(\beta_1) + v_{24}(\beta_3) v_{35}(\beta_3) \} = \\ = 3 \bar{e}^{\frac{1}{kT}(\varphi(\kappa) - \tilde{V}^0(\kappa))} P \{ v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_1) + v_{14}(\beta_2) v_{25}(\beta_2) + v_{14}(\beta_3) v_{25}(\beta_3) - \\ - v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_2) - v_{14}(\beta_1) v_{25}(\beta_3) - v_{14}(\beta_2) v_{25}(\beta_3) \}$$

Somit gilt in dieser Näherung:

$$Z_{rr} - Z_{rs} \sim M_- = 3 \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))} P \left\{ \varphi_{14}(\beta_1) \varphi_{25}(\beta_1) + \right. \\ \left. + \varphi_{14}(\beta_2) \varphi_{25}(\beta_2) + \varphi_{14}(\beta_3) \varphi_{25}(\beta_3) - \varphi_{14}(\beta_1) \varphi_{25}(\beta_2) - \varphi_{14}(\beta_1) \varphi_{25}(\beta_3) - \varphi_{14}(\beta_2) \varphi_{25}(\beta_3) \right\} \quad (8.12)$$

Für den Integranden M_+ nach (8.4) kann eine gröbere Näherung gemacht werden:

$$M_+ = \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))} Q \cdot 1$$

Dann folgt:

$$Z_{rr} + Z_{rs} \sim M_+ = 36 \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))} \quad (8.13)$$

Für die Chiralitätsfunktion K ergibt sich in dieser Näherung:

$$K = \frac{Z_{rr} - Z_{rs}}{Z_{rr} + Z_{rs}} = \frac{\int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))} P \left\{ \varphi_{14}(\beta_1) \varphi_{25}(\beta_1) + \varphi_{14}(\beta_2) \varphi_{25}(\beta_2) + \varphi_{14}(\beta_3) \varphi_{25}(\beta_3) - \right. \\ \left. - \varphi_{14}(\beta_1) \varphi_{25}(\beta_2) - \varphi_{14}(\beta_1) \varphi_{25}(\beta_3) - \varphi_{14}(\beta_2) \varphi_{25}(\beta_3) \right\}}{12 \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))}} \quad (8.14)$$

Man erhält K demnach durch Mitteilung einer Linearkombination von 4-Ligandenfunktionen über dem Intervall $0 \dots \frac{\pi}{3}$ mit der "Verteilungsfunktion"

$$\frac{e^{-\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))}}{12 \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))}}$$

Die Näherung (8.14) gilt unter den Annahmen (8.5), (8.6) ganz allgemein und unabhängig von speziellen Ansätzen für das Potential $\tilde{V}_{rr}(\alpha)$, d.h. für $f_{ij}(\beta)$.

Der Integrand in (8.14) ist bestimmt von Linearkombinationen von 4-Ligandenfunktionen folgender Form:

$$k(1,2,3,4,5,6/g_m, g_n) = P \, v_{14}(g_m) v_{25}(g_n)$$

Wenn man einführt:

$$\begin{aligned} \varphi(1,2,4,5/g_m, g_n) &= v_{14}(g_m) v_{25}(g_n) + v_{25}(g_m) v_{14}(g_n) - \\ &\quad - v_{15}(g_m) v_{24}(g_n) - v_{24}(g_m) v_{15}(g_n) \end{aligned}$$

dann erhält man:

$$k(1,2,3,4,5,6/g_m, g_n) = P \, v_{14}(g_m) v_{25}(g_n) =$$

$$\begin{aligned} &= \varphi(1,2,4,5/g_m, g_n) + \varphi(1,2,5,6/g_m, g_n) + \varphi(1,2,6,4/g_m, g_n) + \\ &+ \varphi(2,3,4,5/g_m, g_n) + \varphi(2,3,5,6/g_m, g_n) + \varphi(2,3,6,4/g_m, g_n) + \\ &+ \varphi(3,1,4,5/g_m, g_n) + \varphi(3,1,5,6/g_m, g_n) + \varphi(3,1,6,4/g_m, g_n) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \varphi(1,2,4,5/g_m, g_n) &= \varphi(4,5,1,2/g_m, g_n) = -\varphi(2,1,4,5/g_m, g_n) \\ &= -\varphi(1,2,5,4/g_m, g_n) \end{aligned}$$

Wie man leicht bestätigt, gilt daher für 2 beliebige Liganden x, y :

$$\begin{aligned} k(1,2,3,4,5,6/g_m, g_n) &= \\ &= k(1,2,x,y,5,6/g_m, g_n) + k(1,x,3,y,5,6/g_m, g_n) + k(x,2,3,y,5,6/g_m, g_n) + \\ &+ k(1,2,x,4,y,6/g_m, g_n) + k(1,x,3,4,y,6/g_m, g_n) + k(x,2,3,4,y,6/g_m, g_n) + \\ &+ k(1,2,x,4,5,y/g_m, g_n) + k(1,x,3,4,5,y/g_m, g_n) + k(x,2,3,4,5,y/g_m, g_n) \end{aligned} \quad (8.15)$$

(8.15) stellt ein "Additionstheorem" im Sinne von [34] dar. Für $x = L_1$ bzw. $y = L_4$ erhält man daraus die speziellen Additionstheoreme:

$$k(1,2,3,4,5,6/g_m, g_n) = k(1,2,3,y,5,6/g_m, g_n) + k(1,2,3,4,y,6/g_m, g_n) + k(1,2,3,4,5,y/g_m, g_n)$$

$$k(1,2,3,4,5,6/g_m, g_n) = k(1,2,x,4,5,6/g_m, g_n) + k(1,x,3,4,5,6/g_m, g_n) + k(x,2,3,4,5,6/g_m, g_n) \quad (8.16)$$

$\tilde{V}^{\circ}(\alpha)$ ist eine ligandenabhängige, absolut-invariante Funktion. Daher erhält man im allgemeinen keine Additionstheoreme für die hier interessierende Funktion K nach (8.14). Falls jedoch die Wechselwirkung der Liganden schwach ist, hat man bereits

$$\frac{1}{kT} |\tilde{V}_{rr}(\alpha)|$$

als kleine Größe und die Einführung von $\tilde{V}^{\circ}(\alpha)$ erübrigt sich. Man hat dann statt (8.8):

$$U_{ij}(g) \equiv \bar{e}^{\frac{1}{kT} f_{ij}(g)} - 1 \quad \text{mit} \quad |U_{ij}| = \text{kleine Größe}$$

Statt (8.14) erhält man:

$$K = \frac{\int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{-\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)} P \left\{ \begin{array}{l} U_{14}(g_1) U_{25}(g_1) + U_{14}(g_2) U_{25}(g_2) + U_{14}(g_3) U_{25}(g_3) - \\ - U_{14}(g_1) U_{25}(g_2) - U_{14}(g_2) U_{25}(g_3) - U_{14}(g_3) U_{25}(g_1) \end{array} \right\}}{12 \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{-\frac{1}{kT} \varphi(\alpha)}} \quad (8.17)$$

Wegen des Additionstheorems (8.15) folgt für beliebige Liganden x, y :

$$\begin{aligned} K &= K(1, 2, 3, 4, 5, 6) = \\ &= K(1, 2, x, y, 5, 6) + K(1, x, 3, y, 5, 6) + K(x, 2, 3, y, 5, 6) + \\ &+ K(1, 2, x, 4, y, 6) + K(1, x, 3, 4, y, 6) + K(x, 2, 3, 4, y, 6) + \\ &+ K(1, 2, x, 4, 5, y) + K(1, x, 3, 4, 5, y) + K(x, 2, 3, 4, 5, y). \end{aligned} \quad (8.18)$$

(8.18) stellt ein Additionstheorem der Chiralitätsfunktion K dar, welches für genügend schwache Wechselwirkung der Liganden gut erfüllt ist. Die zu (8.16) analogen Additionstheoreme folgen durch Spezialisierung aus (8.18):

$$\begin{aligned} K(1, 2, 3, 4, 5, 6) &= K(1, 2, 3, y, 5, 6) + K(1, 2, 3, 4, y, 6) + K(1, 2, 3, 4, 5, y) \\ K(1, 2, 3, 4, 5, 6) &= K(x, 2, 3, 4, 5, 6) + K(1, x, 3, 4, 5, 6) + K(1, 2, x, 4, 5, 6) \end{aligned} \quad (8.19)$$

Falls man genügend schwache Wechselwirkung der Liganden annehmen darf (z.B. für genügend große Abstände der Ligandenebenen), kann man mit Hilfe der Additionstheoreme (8.18), (8.19) den experimentellen Nachweis führen, daß der Ansatz

$$Z \sim \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{-\frac{1}{kT} V(\alpha)}$$

eine gute Näherung ist. Wie man erkennt, erhält man diese Aussage unabhängig von den Annahmen für $\varphi(\alpha)$ und ohne die Integration des Zustandsintegrals auszuführen.

Wie bereits erwähnt wurde, ist für Moleküle des hier untersuchten Typs die Lösung der Schrödingergleichung mit ausreichender Genauigkeit noch nicht gelungen (vgl. etwa [24]). Daher ist man bis heute nicht in der Lage, die Ursache der Behinderung der inneren Rotation aus der Lösung der entsprechenden Schrödingergleichung zu ermitteln. Man ist darauf angewiesen, sich mit Ansätzen für die Wechselwirkungsterme $f_{ij}(\varrho)$ zu behelfen. Gemäß (5.11) stellt $f_{ij}(\varrho)$ die potentielle Energie der direkten Wechselwirkung des Liganden L_i am Zentrum I mit dem Liganden L_j am Zentrum II dar, wobei ϱ der Abstand der beiden Liganden ist. Man nimmt an, daß die Wechselwirkung der beiden Liganden im wesentlichen durch ein Gesetz der gleichen Form wie das der Wechselwirkung der Liganden als freie Atome bzw. Moleküle beschrieben werden kann. Der analytische Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie zweier freier Atome bzw. Moleküle ist für beliebige Abstände nicht bekannt, man kennt nur 3 Hauptbeiträge, bewirkt durch:

- 1) elektrostatische Wechselwirkung
- 2) Induktionswechselwirkung
- 3) Dispersionswechselwirkung.

Damit kommt zur Unkenntnis der genauen Form des Anteils $\varphi(\alpha)$ des Potentials noch die Unkenntnis der genauen Form der Wechselwirkungsenergie der freien Atome bzw. Moleküle, welche sich jedoch sicher von der Wechselwirkungsenergie gebundener Liganden unterscheidet. In diesem Modell kann man demnach im Rahmen des Ansatzes für die potentielle Energie $V(\alpha)$ nur hoffen, gewisse qualitative Eigenschaften der Chiralitätsfunktionen K und F in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Liganden zu erhalten.

Geht man für die Berechnung der Chiralitätsfunktionen K und F von (5.1) und (5.2) unter Berücksichtigung von (5.3) aus, dann erweist es sich als notwendig, die schwierige Integration auszuführen, da in dieser Darstellung die Integration qualitative Eigenschaften von K und F mitbestimmt. Erst die Untersuchung von K und F mit Hilfe von (5.18) statt (5.3) ermöglicht es, die interessierenden qualitativen Eigenschaften der Funktionen zu diskutieren ohne die Integration auszuführen.

Kurz zusammengefaßt gilt demnach:

Die unvollkommenen Ansätze für die unbekannten Hinderungskräfte ermöglichen höchstens eine qualitative Beschreibung der behinderten inneren Rotation. Obwohl die Ausführung der Integration in (5.18) nicht weniger schwierig ist als in (5.3), hat die Verwendung von (5.18) den Vorteil, daß dann die Integration nicht mehr für die gesuchten qualitativen Eigenschaften der Chiralitätsfunktionen K und F bestimmend ist.

Aus der Theorie der Wechselwirkung der freien Moleküle i, j ergibt sich, daß sich deren potentielle Energie $f_{ij}(\varrho)$ bei genügend großem Abstand ϱ der Moleküle darstellen läßt als Summe von Termen abnehmender Größenordnung, wobei die einzelnen Terme von folgender Form sind:

$$c_{ij} \cdot f_{ij}(\varrho) \quad (8.20)$$

mit:

c_{ij} Funktion der Eigenschaften der Moleküle i, j ,

$f_{ij}(\varrho)$ Funktion, die die gesamte Abhängigkeit vom Abstand enthält.

Für genügend große Abstände überwiegt im allgemeinen ein einziger Term der Form (8.20).

Im folgenden soll weiter angenommen werden:

$$c_{ij} = \lambda_i \cdot \lambda_j \quad (8.21)$$

so daß für den überwiegenden Term gilt:

$$f_{ij}(\varrho) = \lambda_i \lambda_j \cdot f(\varrho) \quad (8.22)$$

Man kann nun einige allgemeine Konsequenzen aus der Form (8.22) des Potentials ziehen. Für eine Chiralitätsfunktion, z.B. K nach (8.14), gilt dann:

$$K = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \cdot \chi(\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) \cdot T_{tot}$$

Dabei ist $\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ bzw. $\chi(\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6)$ die entsprechende Vandermondesche Determinante und T_{tot} eine Funktion, die sich nach der identischen Darstellung der Gruppe H transformiert.

Weiter lassen sich für Potentiale vom Typ (8.22) Bedingungen angeben, unter denen ein geeignetes mittleres Potential $\tilde{V}^0(\alpha)$ nach (8.5) gefunden werden kann: das ist dann möglich, wenn sich die Liganden eines Zentrums in ihren λ -Werten genügend ähnlich sind, d.h. etwa für die Liganden L_1, L_2, L_3 am Zentrum I:

$$\lambda_i = \Delta\lambda_i + \lambda_0, \Delta\lambda_i = \text{kleine Größe, } i=1,2,3 \quad (8.23)$$

Um eine "symmetrische" Form der folgenden Gleichungen in den $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ und $\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$ zu erhalten, wird ein λ_0' willkürlich eingeführt, so daß gilt:

$$\lambda_j = \Delta\lambda_j + \lambda_0' \quad (j=4,5,6) \quad (8.24)$$

wobei jedoch die $\Delta\lambda_j$ ($j=4,5,6$) keinen Bedingungen unterworfen sind. Setzt man (8.23), (8.24) in (8.22) ein, dann erhält man mit (5.15):

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{rr}(\alpha) = & (\xi(g_1) + \xi(g_2) + \xi(g_3)) \left\{ 3\lambda_0\lambda_0' + \lambda_0'(\Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2 + \Delta\lambda_3) + \lambda_0(\Delta\lambda_4 + \Delta\lambda_5 + \Delta\lambda_6) \right\} + \\ & + \xi(g_1)(\Delta\lambda_1\Delta\lambda_4 + \Delta\lambda_2\Delta\lambda_5 + \Delta\lambda_3\Delta\lambda_6) + \xi(g_2)(\Delta\lambda_1\Delta\lambda_5 + \Delta\lambda_2\Delta\lambda_6 + \Delta\lambda_3\Delta\lambda_4) + \\ & + \xi(g_3)(\Delta\lambda_1\Delta\lambda_6 + \Delta\lambda_2\Delta\lambda_4 + \Delta\lambda_3\Delta\lambda_5). \end{aligned} \quad (8.25)$$

Daraus ergibt sich als geeignetes $\tilde{V}^0(\alpha)$ nach (8.5):

$$\tilde{V}^0(\alpha) = (\xi(g_1) + \xi(g_2) + \xi(g_3)) \left\{ 3\lambda_0\lambda_0' + \lambda_0'(\Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2 + \Delta\lambda_3) + \lambda_0(\Delta\lambda_4 + \Delta\lambda_5 + \Delta\lambda_6) \right\} \quad (8.26)$$

und damit:

$$f_{ij}(g) - f_{ij}^0(g) = \Delta\lambda_i \cdot \Delta\lambda_j \cdot \xi(g) \quad (8.27)$$

Aufgrund von (8.23) gilt, wie es sein soll:

$$\frac{1}{kT} |f_{ij}(g) - f_{ij}^0(g)| = \text{kleine Größe}$$

Somit erhält man entsprechend (8.8) $v_{ij}(\xi)$ als Potenzreihe nach einer kleinen Größe:

$$v_{ij}(\xi) \equiv e^{\frac{1}{kT}(f_{ij}(\xi) - f_{ij}^0(\xi))} - 1 = e^{\frac{1}{kT} \Delta \lambda_i \Delta \lambda_j \cdot \xi(\xi)} - 1$$

$$v_{ij}(\xi) = \sum_p \frac{1}{p!} \left(\frac{-\xi(\xi)}{kT} \right)^p (\Delta \lambda_i \Delta \lambda_j)^p \quad (8.28)$$

Unter Verwendung von (8.28) ergibt sich, daß alle 4-Ligandenfunktionen - unabhängig von der Zahl der Faktoren v_{ij} - aus (8.11) bis auf einen absolut-invarianten Faktor von folgender Gestalt sind:

$$P \Delta \lambda_1^\mu \Delta \lambda_2^\nu \Delta \lambda_4^{\mu'} \Delta \lambda_5^{\nu'} = (P_1 \Delta \lambda_1^\mu \Delta \lambda_2^\nu) (P_2 \Delta \lambda_4^{\mu'} \Delta \lambda_5^{\nu'}) \quad (8.29)$$

mit $P = P_1 P_2$ (vgl. (5.8)). Im folgenden wird nur $P_1(\Delta \lambda_1^\mu \Delta \lambda_2^\nu)$ betrachtet, alle Ergebnisse lassen sich jeweils unmittelbar auf $P_2(\Delta \lambda_4^{\mu'} \Delta \lambda_5^{\nu'})$ übertragen. Nach (A 2.1, A 2.2) gilt:

$$P_1 \Delta \lambda_1^\mu \Delta \lambda_2^\nu = \chi(\Delta \lambda_1, \Delta \lambda_2, \Delta \lambda_3) \left| \begin{array}{c} \sum_p \frac{0, \mu-2}{p} (\Delta \lambda_3)^p \sum_q \frac{0, \mu-p-2}{q} (\Delta \lambda_1)^{\mu-p-q-2} (\Delta \lambda_2)^q \\ \sum_p \frac{0, \nu-2}{p} (\Delta \lambda_3)^p \sum_q \frac{0, \nu-p-2}{q} (\Delta \lambda_1)^{\nu-p-q-2} (\Delta \lambda_2)^q \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \sum_p \frac{0, \mu-1}{p} (\Delta \lambda_2)^{\mu-p-1} (\Delta \lambda_3)^p \\ \sum_p \frac{0, \nu-1}{p} (\Delta \lambda_2)^{\nu-p-1} (\Delta \lambda_3)^p \end{array} \right|$$

$$= \chi(\Delta \lambda_1, \Delta \lambda_2, \Delta \lambda_3) \Omega_{\mu\nu}(\Delta \lambda_1, \Delta \lambda_2, \Delta \lambda_3)$$

Da die Vandermondesche Determinante sich bei einer Verschiebung aller Variablen um einen konstanten Faktor nicht ändert, folgt:

$$P_1 \Delta \lambda_1^\mu \Delta \lambda_2^\nu = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \Omega_{\mu\nu}(\Delta \lambda_1, \Delta \lambda_2, \Delta \lambda_3)$$

Die Determinante $\Omega_{\mu\nu}$ transformiert sich nach der identischen Darstellung von H (vgl. (A 2.2)). Damit ergibt sich insgesamt:

$$P \Delta \lambda_1^\mu \Delta \lambda_2^\nu \Delta \lambda_4^{\mu'} \Delta \lambda_5^{\nu'} = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \chi(\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) \Omega_{\mu\nu}(\Delta \lambda_1, \Delta \lambda_2, \Delta \lambda_3) \cdot \Omega_{\mu'\nu'}(\Delta \lambda_4, \Delta \lambda_5, \Delta \lambda_6) \quad (8.30)$$

Alle 4-Ligandenfunktionen - unabhängig von der Zahl der Faktoren v_{ij} - aus (8.11) sind bis auf einen absolut-invarianten Faktor

von folgender Gestalt:

$$P \Delta \lambda_1^{\mu''} \Delta \lambda_2^{\nu''} \Delta \lambda_3^{\xi} \Delta \lambda_4^{\mu'} \Delta \lambda_5^{\nu'} = P_1(\Delta \lambda_1^{\mu''} \Delta \lambda_2^{\nu''} \Delta \lambda_3^{\xi}) \cdot P_2(\Delta \lambda_4^{\mu'} \Delta \lambda_5^{\nu'})$$

$$P \Delta \lambda_1^{\mu'} \Delta \lambda_2^{\nu'} \Delta \lambda_4^{\mu''} \Delta \lambda_5^{\nu''} \Delta \lambda_6^{\xi} = P_1(\Delta \lambda_1^{\mu'} \Delta \lambda_2^{\nu'}) P_2(\Delta \lambda_4^{\mu''} \Delta \lambda_5^{\nu''} \Delta \lambda_6^{\xi})$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man annehmen:

$$\mu'' > \xi, \quad \nu'' > \xi$$

und man kann setzen:

$$\mu'' - \xi = \mu, \quad \nu'' - \xi = \nu$$

Dann folgt:

$$\begin{aligned} P_1(\Delta \lambda_1^{\mu''} \Delta \lambda_2^{\nu''} \Delta \lambda_3^{\xi}) &= (\Delta \lambda_1 \Delta \lambda_2 \Delta \lambda_3)^{\xi} P_1(\Delta \lambda_1^{\mu} \Delta \lambda_2^{\nu}) \\ &= \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) [(\Delta \lambda_1 \Delta \lambda_2 \Delta \lambda_3)^{\xi} \Omega_{\mu\nu}(\Delta \lambda_1, \Delta \lambda_2, \Delta \lambda_3)] \end{aligned}$$

Es ergibt sich insgesamt:

$$\begin{aligned} P \Delta \lambda_1^{\mu''} \Delta \lambda_2^{\nu''} \Delta \lambda_3^{\xi} \Delta \lambda_4^{\mu'} \Delta \lambda_5^{\nu'} &= \\ &= \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \cdot \chi(\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) [(\Delta \lambda_1 \Delta \lambda_2 \Delta \lambda_3)^{\xi} \cdot \Omega_{\mu\nu}(\Delta \lambda_1, \Delta \lambda_2, \Delta \lambda_3) \cdot \Omega_{\mu'\nu'}(\Delta \lambda_4, \Delta \lambda_5, \Delta \lambda_6)] \\ P \Delta \lambda_1^{\mu'} \Delta \lambda_2^{\nu'} \Delta \lambda_4^{\mu''} \Delta \lambda_5^{\nu''} \Delta \lambda_6^{\xi} &= \\ &= \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \chi(\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) [(\Delta \lambda_4 \Delta \lambda_5 \Delta \lambda_6)^{\xi} \Omega_{\mu'\nu'}(\Delta \lambda_1, \Delta \lambda_2, \Delta \lambda_3) \cdot \Omega_{\mu\nu}(\Delta \lambda_4, \Delta \lambda_5, \Delta \lambda_6)] \end{aligned} \quad (8.31)$$

Alle 6-Ligandenfunktionen aus (8.11) – unabhängig von der Zahl der Faktoren v_{ij} – sind bis auf einen absolut-invarianten Faktor von folgender Gestalt:

$$P \Delta \lambda_1^{\mu''} \Delta \lambda_2^{\nu''} \Delta \lambda_3^{\xi} \Delta \lambda_4^{\mu'''} \Delta \lambda_5^{\nu'''} \Delta \lambda_6^{\xi'} = P_1(\Delta \lambda_1^{\mu''} \Delta \lambda_2^{\nu''} \Delta \lambda_3^{\xi}) \cdot P_2(\Delta \lambda_4^{\mu'''} \Delta \lambda_5^{\nu'''} \Delta \lambda_6^{\xi'})$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man annehmen:

$$\mu'' > \xi, \quad \nu'' > \xi \quad \text{mit} \quad \mu'' = \mu + \xi, \quad \nu'' = \nu + \xi$$

$$\mu''' > \xi', \quad \nu''' > \xi' \quad \text{mit} \quad \mu''' = \mu' + \xi', \quad \nu''' = \nu' + \xi'$$

Es ergibt sich insgesamt:

$$P_{\Delta} \lambda_1^{\mu*} \Delta \lambda_2^{\nu*} \Delta \lambda_3^{\rho} \Delta \lambda_4^{\mu'''} \Delta \lambda_5^{\nu'''} \Delta \lambda_6^{\rho'} =$$

$$= \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \cdot \chi(\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) \left[(\Delta \lambda_1 \Delta \lambda_2 \Delta \lambda_3)^{\rho} \cdot (\Delta \lambda_4 \Delta \lambda_5 \Delta \lambda_6)^{\rho'} \cdot \Omega_{\mu\nu}(\Delta \lambda_1, \Delta \lambda_2, \Delta \lambda_3) \cdot \Omega_{\mu'\nu'}(\Delta \lambda_4, \Delta \lambda_5, \Delta \lambda_6) \right]$$

(8.32)

Als Beispiel für ein Potential der Form (8.22) soll hier das Potential einer reinen Dispersionswechselwirkung diskutiert werden, d.h. es wird von der Voraussetzung ausgegangen, daß elektrostatische Wechselwirkung und Induktionswechselwirkung vernachlässigbar sind.

Bei den betrachteten Molekülen liefert die Dispersionswechselwirkung einen wesentlichen Beitrag zur Behinderung der inneren Rotation. Sie beschreibt die starke Abstoßung von nicht-polaren freien Molekülen und Atomen bzw. Molekülteilen bei kleinen Abständen und die schwache Anziehung bei größeren Abständen.

Grundsätzlich läßt sich die Dispersionswechselwirkung mit der Quantentheorie behandeln, jedoch gibt es bis heute kein "einfaches", durch meßbare Eigenschaften der isolierten Moleküle bestimmtes Gesetz, das für alle Abstände gilt. Daher beschreibt man Dispersionswechselwirkung in 3 Bereichen, und zwar spricht man von Dispersionswechselwirkung über

- a) kurze Reichweite, falls wesentliche Überlappung,
- b) mittlere Reichweite, falls geringe Überlappung,
- c) lange Reichweite, falls vernachlässigbare Überlappung

der Ladungswolken beider Molekülteile bzw. Moleküle vorliegt. Nur für den Fall (c) gibt es bisher ein gut bestätigtes analytisches Gesetz der Wechselwirkung, während die Fälle (a), (b) durch semiempirische Gesetze beschrieben werden. Die dort auftretenden empirischen Parameter lassen sich für die Wechselwirkung ungleicher Moleküle durch die entsprechenden Parameter der Wechselwirkung gleicher Moleküle nach mehr oder weniger bestätigten Erfahrungsregeln ausdrücken. [38]

Im folgenden soll jedoch vom Fall (c), d.h. vernachlässigbare Überlappung, ausgegangen werden, weil hierfür eine vollständige Theorie vorliegt.

Aus der quantentheoretischen Behandlung des Falles (c) erkennt man, daß die entsprechende potentielle Energie $f_{ij}(\xi)$ die oben erwähnte Form hat:

$$f_{ij}(\xi) = -\frac{c_{ij}}{\xi^6} - \frac{c'_{ij}}{\xi^8} - \frac{c''_{ij}}{\xi^{10}} - \dots$$

($c_{ij}, c'_{ij}, c''_{ij}, \dots$ sind Koeffizienten, die durch meßbare Eigenschaften der isolierten Moleküle i, j bestimmt sind). Man findet [39], daß der zu ξ^6 proportionale Beitrag überwiegt. Daher soll im folgenden angenommen werden:

$$f_{ij}(\xi) = -\frac{c_{ij}}{\xi^6} \quad (8.33)$$

Für Edelgase erhält man durch verschiedene Näherungen [39] :

1)

$$c_{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{\bar{U}_i \bar{U}_j}{\bar{U}_i + \bar{U}_j} \quad (\text{London}) \quad (8.34)$$

2)

$$c_{ij} = \frac{3}{2} \frac{e^2 \hbar^2}{m_e} \cdot \frac{\alpha_i \alpha_j}{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}}} \quad (\text{Slater/Kirkwood}) \quad (8.35)$$

3)

$$c_{ij} = 6 m_e c^2 \frac{\alpha_i \alpha_j}{\chi_i^{dia} + \chi_j^{dia}} \quad (\text{Kirkwood/Müller}) \quad (8.36)$$

mit den Bezeichnungen für das Molekül i :

- $\bar{U}_i$ = Ionisierungsenergie
- N_i = Zahl der Elektronen in der äußersten besetzten Unterschale
- α_i = statische Polarisierbarkeit
- χ_i^{dia} = diamagnetische Suszeptibilität

m_e	= Masse des Elektrons
e	= Ladung des Elektrons
c	= Lichtgeschwindigkeit
h	= Plancksches Wirkungsquantum

Alle 3 Ausdrücke für den Koeffizienten c_{ij} haben gemeinsam, daß die Liganden mit je 2 unabhängigen Eigenschaften eingehen. Das Slater/Kirkwood-Potential scheint experimentell am besten bestätigt zu sein [39], weshalb es für das folgende zugrunde gelegt wird. Alle Aussagen lassen sich auf die beiden anderen Potentiale sinngemäß übertragen.

Man kann das Slater/Kirkwood-Potential (8.35) noch verbessern, indem man geeignete "effektive" Elektronenzahlen verwendet, wodurch die Korrelation der Elektronen der äußersten Unterschale mit den übrigen Elektronen berücksichtigt wird [42,43]. Für die Dispersionswechselwirkung von beliebigen Molekülen bzw. Molekülteilen nimmt man dann mittlere Polarisierbarkeiten und entsprechende effektive Elektronenzahlen N_i als adaptierbare Parameter an. Weil somit der Parameter N innerhalb gewisser Grenzen an experimentelle Ergebnisse angepaßt werden kann, ist der Übergang zur Dispersionswechselwirkung gebundener Teile eines Moleküls möglich [20].

In [38,40] wird

$$c_{ij} \approx \sqrt{c_{ii} \cdot c_{jj}} \quad (8.37)$$

als eine gut bestätigte empirische Regel angegeben. Tatsächlich wird durch Einführung der effektiven, d.h. angepaßten Elektronenzahlen N_i (vgl. [42]) die Güte der Regel (8.37) noch verbessert, wie man durch Nachprüfen bestätigt. Ebenso gilt (8.37) in guter Näherung für die Dispersionswechselwirkung der Atome H, Cl, Br, J, F, wie man mit den Werten aus [20] bestätigen kann.

Um die Bedingungen zu erhalten, unter denen sich (8.37) aus (8.35) ergibt, wird folgende Umformung gemacht (in atomaren

Einheiten:

$$c_{ij} = \frac{\alpha_i \alpha_j}{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}}} = \sqrt{c_{ii} \cdot c_{jj}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}}}{\frac{1}{2}(\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}})}$$

$$c_{ii} = \frac{1}{2} \alpha_i \sqrt{\alpha_i N_i} \quad (8.38)$$

Wegen der bekannten Ungleichung für das geometrische und arithmetische Mittel gilt:

$$\frac{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}}}{\frac{1}{2}(\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}})} \leq 1 \quad (8.39)$$

Man kann nun zur Bedingung machen, daß nur solche Liganden zugelassen werden, für die gilt:

$$\frac{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}}}{\frac{1}{2}(\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}})} - 1 \ll 1 \quad (8.40)$$

Da die Näherung (8.37) gut bestätigt ist, ist Bedingung (8.40) nicht unrealistisch. Unter der Bedingung (8.40) gilt dann:

$$c_{ij} = \sqrt{c_{ii}} \cdot \sqrt{c_{jj}} = \lambda_i \cdot \lambda_j$$

und man erhält als globalen Ligandenparameter:

$$\lambda_i \equiv \sqrt{c_{ii}} = \sqrt{\frac{1}{2} \alpha_i \sqrt{\alpha_i N_i}} \quad (8.41)$$

In dieser Näherung wird die Dispersionswechselwirkung demnach ausgedrückt mit Hilfe des globalen Ligandenparameters λ_i , der von den beiden unabhängigen Eigenschaften α_i und N_i des Liganden i bestimmt wird. Der Ligandenparameter λ erlaubt es, die Liganden entsprechend seiner Größe zu ordnen.

(8.40) stellt eine Bedingung für die Auswahl geeigneter Liganden für die beiden Zentren dar. Mit:

$$q_i = \left(\frac{\alpha_i}{N_i} \right)^{\frac{1}{4}}$$

folgt nämlich aus (8.40):

$$\frac{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}}}{\frac{1}{2}(\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}})} - 1 = \frac{q_i q_j}{\frac{1}{2}(q_i^2 + q_j^2)} - 1 = \frac{1}{\frac{1}{2}(q_i - q_j)(\frac{1}{q_i} - \frac{1}{q_j})} - 1 \ll 1$$

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} |q_i - q_j| &= \left| \left(\frac{\alpha_i}{N_i} \right)^{\frac{1}{4}} - \left(\frac{\alpha_j}{N_j} \right)^{\frac{1}{4}} \right| \ll 1 \quad \text{oder} \\ \left| \frac{1}{q_i} - \frac{1}{q_j} \right| &= \left| \left(\frac{N_i}{\alpha_i} \right)^{\frac{1}{4}} - \left(\frac{N_j}{\alpha_j} \right)^{\frac{1}{4}} \right| \ll 1 \quad \begin{matrix} i=1, 2, 3 \\ j=4, 5, 6 \end{matrix} \end{aligned} \quad (8.42)$$

Auf einem anderen Wege erhält man denselben globalen λ -Parameter unter einer von (8.40) verschiedenen Bedingung, jedoch nicht die Formel (8.37):

$$\begin{aligned} c_{ij} &= \frac{\alpha_i \alpha_j}{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_j \sqrt{\alpha_i N_i}} + \frac{1}{\alpha_i \sqrt{\alpha_j N_j}}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_i} - \frac{1}{\alpha_j} \right) \left(\frac{1}{\alpha_j \sqrt{\alpha_j N_j}} - \frac{1}{\alpha_i \sqrt{\alpha_i N_i}} \right) + \frac{1}{\alpha_i \sqrt{\alpha_i N_i}} + \frac{1}{\alpha_j \sqrt{\alpha_j N_j}}} \\ &= \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_i} - \frac{1}{\alpha_j} \right) \left(\frac{1}{\alpha_j \sqrt{\alpha_j N_j}} - \frac{1}{\alpha_i \sqrt{\alpha_i N_i}} \right) + \frac{1}{2c_{ii}} + \frac{1}{2c_{jj}}} = 2 \frac{c_{ii} \cdot c_{jj}}{c_{ii} + c_{jj}} \cdot \frac{1}{1 + 2 \frac{\Delta_{ij} c_{ii} c_{jj}}{c_{ii} + c_{jj}}} \end{aligned}$$

mit

$$\Delta_{ij} = \left(\frac{1}{\alpha_i} - \frac{1}{\alpha_j} \right) \left(\frac{1}{\alpha_j \sqrt{\alpha_j N_j}} - \frac{1}{\alpha_i \sqrt{\alpha_i N_i}} \right)$$

Falls man die Liganden L_i ($i=1, 2, 3$) und L_j ($j=4, 5, 6$) so auswählt, daß gilt:

$$\Delta_{ij} \ll 1 \quad (8.43)$$

dann folgt:

$$c_{ij} = 2 \frac{c_{ii} \cdot c_{jj}}{c_{ii} + c_{jj}} = 2 \frac{\lambda_i^2 \lambda_j^2}{\lambda_i^2 + \lambda_j^2} \quad (8.44)$$

mit $\lambda_i = \sqrt{c_{ii}}$ wie in (8.41).

Im folgenden wird Bedingung (8.40) und Näherung (8.37) benutzt. Dann ergibt sich

$$f_{ij}(s) = - \frac{\lambda_i \lambda_j}{s^6} \quad (8.45)$$

d.h. für die in (8.20) eingeführte Funktion ξ gilt:

$$\xi(\varrho) = -\frac{1}{\varrho^6}$$

Nimmt man an, daß die Liganden eines Zentrums in ihren λ -Werten ähnlich sind, dann ergibt sich als mittleres Potential $\tilde{V}^0(\alpha)$ nach (8.26):

$$\tilde{V}^0(\alpha) = -\left(\frac{1}{\varrho_1^6} + \frac{1}{\varrho_2^6} + \frac{1}{\varrho_3^6}\right) \left(3\lambda_0\lambda'_0 + \lambda'_0(\Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2 + \Delta\lambda_3) + \lambda_0(\Delta\lambda_4 + \Delta\lambda_5 + \Delta\lambda_6)\right) \quad (8.46)$$

und

$$f_{ij}(\varrho) - f_{ij}^0(\varrho) = -\Delta\lambda_i \Delta\lambda_j \cdot \frac{1}{\varrho^6}$$

Für $v_{ij}(\varrho)$ gilt (8.28) als Potenzreihe in einer kleinen Größe.

Für die Chiralitätsfunktion K in der Näherung (8.14) erhält man:

$$K = \frac{1}{12 \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))}} \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))} \sum_{\mu, \nu}^{1, \infty} P_1(\Delta\lambda_1^\mu \Delta\lambda_2^\nu) P_2(\Delta\lambda_4^\mu \Delta\lambda_5^\nu) \cdot \{ \dots \}$$

$$\{ \dots \} = \frac{1}{(kT)^{\mu+\nu} \mu! \nu!} \left[\frac{1}{\varrho_1^{6(\mu+\nu)}} + \frac{1}{\varrho_2^{6(\mu+\nu)}} + \frac{1}{\varrho_3^{6(\mu+\nu)}} - \frac{1}{(\varrho_1^\mu \varrho_2^\nu)^6} - \frac{1}{(\varrho_1^\mu \varrho_3^\nu)^6} - \frac{1}{(\varrho_2^\mu \varrho_3^\nu)^6} \right] \quad (8.47)$$

Unter Beachtung von (A 2.1) erhält man daraus:

$$K = \frac{Z_{rr} - Z_{rs}}{Z_{rr} + Z_{rs}} = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \cdot \chi(\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) \sum_{\mu, \nu}^{1, \infty} W_{\mu\nu} \quad (8.48)$$

Für die Funktionen $W_{\mu\nu}$ des absolut-invarianten Faktors ergibt sich hier:

$$W_{\mu\nu} = \frac{\Omega_{\mu\nu}(\Delta\lambda_1, \Delta\lambda_2, \Delta\lambda_3) \cdot \Omega_{\mu\nu}(\Delta\lambda_4, \Delta\lambda_5, \Delta\lambda_6)}{12 (kT)^{\mu+\nu} \mu! \nu! \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))}} \int_0^{\pi/3} d\alpha \bar{e}^{\frac{1}{kT}(\varphi(\alpha) + \tilde{V}^0(\alpha))} \left\{ \frac{1}{\varrho_1^{6(\mu+\nu)}} + \frac{1}{\varrho_2^{6(\mu+\nu)}} + \frac{1}{\varrho_3^{6(\mu+\nu)}} - \frac{1}{(\varrho_1^\mu \varrho_2^\nu)^6} - \frac{1}{(\varrho_1^\mu \varrho_3^\nu)^6} - \frac{1}{(\varrho_2^\mu \varrho_3^\nu)^6} \right\} \quad (8.49)$$

mit den Determinanten $\Omega_{\mu\nu}$ nach (A 2.2).

Für F erhält man:

$$F \equiv \ln \frac{Z_{rr}}{Z_{rs}} =$$

$$= \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \cdot \chi(\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{2}{2n+1} \left(\sum_{\mu, \nu} W_{\mu\nu} \right)^{2n+1} \cdot \left[\frac{1}{84} (\varphi_2^3 - 2\varphi_3^2) (\phi_2^3 - 2\phi_3^2) \right]^n \quad (8.50)$$

λ_i, λ_j globale Parameter der Liganden L_i, L_j nach (8.41)
 $\Delta\lambda_i, \Delta\lambda_j$ Abweichungen der Parameter λ_i, λ_j von den mittleren Werten λ_o, λ_o' nach (8.23), (8.24)
 $\varphi_2, \varphi_3, \phi_2, \phi_3$ elementare symmetrische Funktionen nach (6.13), (6.19) in den $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ bzw. $\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$
 $W_{\mu\nu}$ symmetrische Funktion nach (8.49)

9.0 Bemerkungen zum allgemeinen Fall

Es gilt nach (5.18):

$$Z_{rr} - Z_{rs} \sim P \int_0^{\pi/3} d\alpha \, \bar{e}^{\frac{1}{kT} V_{rr}(\alpha)} \sqrt{\det G_{rr}(\alpha)}$$

In $\det G_{rr}(\alpha)$ treten die Ligandenmassen als Parameter auf, während die potentielle Energie $V_{rr}(\alpha)$ der Wechselwirkung der Liganden i. a. durch weitere Ligandenparameter bestimmt ist.

Unter der Annahme, daß sich die Ligandenmassen an einem Zentrum genügend ähnlich sind und daß sich ein geeignetes mittleres Potential $\tilde{V}^0(\alpha)$ finden läßt, folgt analog zu (6.4), (6.6):

$$\sqrt{\det G_{rr}(\alpha)} = \sqrt{[\det G]} \cdot \sqrt{1 + \frac{\det G_{rr} - [\det G]}{[\det G]}}$$

$$= \sqrt{[\det G]} \left\{ 1 + \sum_{\nu} \left(\frac{1}{\nu} \right) \left(\frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]} \right)^{\nu} \right\}$$

Mit (8.6):

$$\bar{e}^{\frac{1}{kT} V_{rr}(\alpha)} = \bar{e}^{\frac{1}{kT} (\tilde{V}^0(\alpha) + \varphi(\alpha))} \cdot \bar{e}^{\frac{1}{kT} (\tilde{V}_{rr}(\alpha) - \tilde{V}^0(\alpha))}$$

$$= \bar{e}^{\frac{1}{kT} (\tilde{V}^0(\alpha) + \varphi(\alpha))} \cdot \left\{ 1 + \sum_{\mu} \frac{1}{\mu!} \left(\frac{\tilde{V}_{rr}(\alpha) - \tilde{V}^0(\alpha)}{kT} \right)^{\mu} \right\}$$

Wenn man winkelunabhängige, totalsymmetrische Faktoren, die sowohl bei $Z_{rr} - Z_{rs}$ als auch bei $Z_{rr} + Z_{rs}$ auftreten, wegläßt, dann ergibt sich:

$$Z_{rr} - Z_{rs} \sim M_-$$

$$\begin{aligned} M_- = & \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}^0(\alpha) + \varphi(\alpha))} \sum_{\nu} \left(\frac{1}{\nu}\right) P\left(\frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}\right)^{\nu} \\ & + \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}^0(\alpha) + \varphi(\alpha))} \sum_{\mu} \frac{1}{\mu!} P\left(\frac{\tilde{V}^0(\alpha) - \tilde{V}_{rr}(\alpha)}{kT}\right)^{\mu} \\ & + \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}^0(\alpha) + \varphi(\alpha))} \sum_{\mu, \nu} \frac{1}{\mu!} \left(\frac{1}{\nu}\right) P\left(\frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}\right)^{\nu} \left(\frac{\tilde{V}^0(\alpha) - \tilde{V}_{rr}(\alpha)}{kT}\right)^{\mu} \end{aligned} \quad (9.1)$$

Für $Z_{rr} + Z_{rs}$ muß man in (9.1) P durch Q ersetzen. (9.1) besteht aus 3 Anteilen $M_-^{(1)}, M_-^{(2)}, M_-^{(3)}$:

$$M_-^{(1)} = \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}^0(\alpha) + \varphi(\alpha))} \sum_{\nu} \left(\frac{1}{\nu}\right) P\left(\frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}\right)^{\nu}$$

Dieser Anteil wurde in Abschnitt 6.0 behandelt.

$$M_-^{(2)} = \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}^0(\alpha) + \varphi(\alpha))} \sum_{\mu} \frac{1}{\mu!} P\left(\frac{\tilde{V}^0(\alpha) - \tilde{V}_{rr}(\alpha)}{kT}\right)^{\mu}$$

Dieser Anteil wurde in Abschnitt 8.0 behandelt.

$$M_-^{(3)} = \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}^0(\alpha) + \varphi(\alpha))} \sum_{\mu, \nu} \frac{1}{\mu!} \left(\frac{1}{\nu}\right) P\left(\frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]}\right)^{\nu} \left(\frac{\tilde{V}^0(\alpha) - \tilde{V}_{rr}(\alpha)}{kT}\right)^{\mu} \quad (9.2)$$

Wie man aus (7.1) abliest, ist $M_-^{(1)}$ durch das Produkt der Vandermond'schen Determinanten $\chi_1 \chi_2$ mit

$$\chi_1 = \chi(m_1, m_2, m_3)$$

$$\chi_2 = \chi(m_4, m_5, m_6)$$

bestimmt. In der niedrigsten, nichtverschwindenden Ordnung der

Entwicklung von $M_-^{(1)}$ (d.h. $\nu=1$) ergibt sich:

$$M_-^{(1)} = 1944 \chi_1 \chi_2 \left\{ t_{11} \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}_{11}^{(1)} + \varphi(\alpha))} + t_{10} \int_0^{\pi/3} d\alpha \cos 3\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}_{10}^{(1)} + \varphi(\alpha))} \right\} \quad (9.3)$$

Entsprechend (8.12) gilt für $M_-^{(2)}$ in der niedrigsten, i.a. nichtverschwindenden Ordnung der Entwicklung (d.h. $\mu=2$):

$$M_-^{(2)} = 3 \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}_0^{(2)} + \varphi(\alpha))} \cdot \frac{1}{2(kT)^2} P \left\{ \tilde{f}_{14}(g_1) \tilde{f}_{25}(g_1) + \tilde{f}_{14}(g_2) \tilde{f}_{25}(g_2) + \right. \\ \left. + \tilde{f}_{14}(g_3) \tilde{f}_{25}(g_3) - \tilde{f}_{14}(g_1) \tilde{f}_{25}(g_2) - \tilde{f}_{14}(g_1) \tilde{f}_{25}(g_3) - \tilde{f}_{14}(g_2) \tilde{f}_{25}(g_3) \right\} \\ \text{mit} \quad \tilde{f}_{ij}(g) = f_{ij}^0(g) - f_{ij}(g) \quad (9.4)$$

Für die niedrigste, i.a. nichtverschwindende Ordnung der Entwicklung von $M_-^{(3)}$ (d.h. $\mu=1, \nu=1$) gilt mit

$$\frac{\det G_{rr}(\alpha) - [\det G]}{[\det G]} = \sum_i^{1,45} t_i \Delta_i \quad \text{nach (A.1.2):}$$

$$P[\tilde{V}_{11}^{(1)} - \tilde{V}_{rr}(\alpha)] t_1 (\xi_1 \sin \alpha + \xi_2 \cos \alpha) = 18 t_1 P m_2 m_5 \left[\sqrt{3} (\tilde{f}_{14}(g_2) - \tilde{f}_{14}(g_3)) \sin \alpha + \right. \\ \left. + (2 \tilde{f}_{14}(g_1) - \tilde{f}_{14}(g_2) - \tilde{f}_{14}(g_3)) \cos \alpha \right]$$

$$P[\tilde{V}_{10}^{(1)} - \tilde{V}_{rr}(\alpha)] t_2 (\xi_1 \sin 2\alpha - \xi_2 \cos 2\alpha) = 18 t_2 P m_2 m_5 \left[\sqrt{3} (\tilde{f}_{14}(g_2) - \tilde{f}_{14}(g_3)) \sin 2\alpha + \right. \\ \left. + (2 \tilde{f}_{14}(g_1) - \tilde{f}_{14}(g_2) - \tilde{f}_{14}(g_3)) \cos 2\alpha \right]$$

Es ergibt sich damit in 1. Näherung:

$$M_-^{(3)} = 18 \int_0^{\pi/3} d\alpha \, e^{-\frac{1}{kT}(\tilde{V}_0^{(3)} + \varphi(\alpha))} \left[t_1 P m_2 m_5 \left\{ \sqrt{3} (\tilde{f}_{14}(g_2) - \tilde{f}_{14}(g_3)) \sin \alpha + \right. \right. \\ \left. + (2 \tilde{f}_{14}(g_1) - \tilde{f}_{14}(g_2) - \tilde{f}_{14}(g_3)) \cos \alpha \right\} + t_2 P m_2 m_5 \left\{ \sqrt{3} (\tilde{f}_{14}(g_2) - \tilde{f}_{14}(g_3)) \sin 2\alpha - \right. \\ \left. - (2 \tilde{f}_{14}(g_1) - \tilde{f}_{14}(g_2) - \tilde{f}_{14}(g_3)) \cos 2\alpha \right\} \right] \quad (9.5)$$

Zusammenfassend läßt sich sagen:

Man kann nicht erwarten, daß es allgemein möglich ist, Formel (9.1) in einen solchen Ausdruck umzuformen, in den jeder Ligand durch einen globalen Ligandenparameter eingeht. Man kann daher zu qualitativen Aussagen nur mit Hilfe des 2. Näherungsverfahrens nach [33,34] kommen. Aus diesem 2. Näherungsverfahren ergibt sich etwa, daß die niedrigste Ordnung einer Approximation der Chiralitätsfunktionen K und F i.a. durch 4-Ligandenfunktionen bestimmt ist. Dies läßt sich mit (9.3), (9.4), (9.5) bestätigen.

Anhang

Die Formeln des Anhangs sind durch ein zusätzliches "A" gekennzeichnet.

A1.0 Die Determinante des erweiterten Trägheitstensors

Aus (3.14) erhält man durch Umformung :

$$\begin{aligned} \det G(\alpha) = & X^2 \left[(I_{yz}^{CM})^2 - I_{yy}^{CM} I_{zz}^{CM} \right] + Y^2 \left[(I_{xz}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{zz}^{CM} \right] \\ & + 2XY \left[I_{xy}^{CM} I_{zz}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{yz}^{CM} \right] + \\ & + (Z^2 - I^{CT} I_{zz}^{CM}) \left[(I_{xy}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{yy}^{CM} \right] + (2XZ - I^{CT} I_{xz}^{CM}) \left[I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM} \right] + \\ & + (2YZ - I^{CT} I_{yz}^{CM}) \left[I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{xy}^{CM} \right] \end{aligned}$$

Es gilt :

$$\begin{aligned} Z^2 - I^{CT} I_{zz}^{CM} &= -I^{CT} I^{CF} + \frac{b_1^2 c_1^2}{16 M^2} (aR + bS)^2 \\ 2XZ - I^{CT} I_{xz}^{CM} &= -\frac{b_1}{2M} I^{CT} (M_f d - q_1) R - \frac{c_1}{2M} I^{CT} (M_t d + q_1) a + \frac{b_1^2 c_1}{4 M^2} (M_f d - q_1) R (aR + bS) \\ 2YZ - I^{CT} I_{yz}^{CM} &= -\frac{b_1}{2M} I^{CT} (M_f d - q_1) S - \frac{c_1}{2M} I^{CT} (M_t d + q_1) b + \frac{b_1^2 c_1}{4 M^2} (M_f d - q_1) S (aR + bS) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \det G(\alpha) = & X^2 \left((I_{yz}^{CM})^2 - I_{yy}^{CM} I_{zz}^{CM} \right) + Y^2 \left((I_{xz}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{zz}^{CM} \right) + 2XY \left(I_{xy}^{CM} I_{zz}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{yz}^{CM} \right) + \\ & + \frac{b_1^2 c_1}{4 M^2} (M_f d - q_1) (aR + bS) \left[R (I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM}) + S (I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{xy}^{CM}) \right] + \\ & + \frac{b_1^2 c_1^2}{16 M^2} (aR + bS)^2 \left((I_{xy}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{yy}^{CM} \right) - I^{CT} I^{CF} \left((I_{xy}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{yy}^{CM} \right) - \\ & - \frac{b_1}{2M} I^{CT} (M_f d - q_1) \left[R (I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM}) + S (I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{xy}^{CM}) \right] - \\ & - \frac{c_1}{2M} I^{CT} (M_t d + q_1) \left[a (I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM}) + b (I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{xy}^{CM}) \right]. \end{aligned}$$

$$X^2 = \frac{b_L^2}{4M^2} (M_F d - q_1)^2 R^2$$

$$\begin{aligned} (I_{yz}^{cm})^2 - I_{yy}^{cm} I_{zz}^{cm} &= \frac{c_L^2}{4M^2} (M_F d + q_1)^2 b^2 + \frac{b_L^2}{4M^2} (M_F d - q_1)^2 S^2 - \\ &- \frac{b_L c_L}{2M^2} (M_F d + q_1)(M_F d - q_1) b S - [I_{xx}^{cm}](I^{cf} + I^{ct}) + \frac{c_L^2}{4}(I^{cf} + I^{ct})b + \\ &+ \frac{c_L^2}{4M}(I^{cf} + I^{ct})a^2 + \frac{b_L c_L}{2M}(I^{cf} + I^{ct})aR + \frac{b_L^2}{4M}(I^{cf} + I^{ct})R^2 + \\ &+ \frac{b_L^2}{4}(I^{cf} + I^{ct})T + \frac{b_L c_L}{2M}[I_{xx}^{cm}](aR + bS) - \frac{b_L c_L^3}{8M} abR - \frac{b_L c_L^3}{8M} b^2 S - \\ &- \frac{b_L c_L^3}{8M^2} a^3 R - \frac{b_L c_L^3}{8M^2} a^2 b S - \frac{b_L^2 c_L^2}{4M^2} a^2 R^2 - \frac{b_L^2 c_L^2}{4M^2} abRS - \frac{b_L^3 c_L}{8M^2} aR^3 - \\ &- \frac{b_L^3 c_L}{8M^2} bR^2 S - \frac{b_L^2 c_L}{8M} aRT - \frac{b_L^3 c_L}{8M} bST \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X^2[(I_{yz}^{cm})^2 - I_{yy}^{cm} I_{zz}^{cm}] &= \frac{b_L^2 c_L^2}{16M^4} (M_F d + q_1)^2 (M_F d - q_1)^2 b^2 R^2 + \frac{b_L^4}{16M^4} (M_F d - q_1)^4 R^2 S^2 - \\ &- \frac{b_L^3 c_L}{8M^4} (M_F d + q_1)(M_F d - q_1)^3 bSR^2 - \frac{b_L^2}{4M^4} [I_{xx}^{cm}](I^{cf} + I^{ct})(M_F d - q_1)^2 R^2 + \\ &+ \frac{b_L^3 c_L}{8M^3} (I^{cf} + I^{ct})(M_F d - q_1)^2 aR^3 + \frac{b_L^4}{16M^3} (I^{cf} + I^{ct})(M_F d - q_1)^2 R^4 + \\ &+ \frac{b_L^4}{16M^2} (I^{cf} + I^{ct})(M_F d - q_1)^2 R^2 T + \frac{b_L^3 c_L}{8M^3} [I_{xx}^{cm}](M_F d - q_1)^2 (aR^3 + bSR^2) - \\ &- \frac{b_L^3 c_L^3}{32M^3} (M_F d - q_1)^2 abR^3 - \frac{b_L^3 c_L^3}{32M^3} (M_F d - q_1)^2 b^2 SR^2 - \frac{b_L^3 c_L^3}{32M^4} (M_F d - q_1)^2 a^3 R^3 - \\ &- \frac{b_L^3 c_L^3}{32M^4} (M_F d - q_1)^2 a^2 bSR^2 - \frac{b_L^4 c_L^2}{16M^4} (M_F d - q_1)^2 a^2 R^4 - \frac{b_L^4 c_L^2}{16M^4} (M_F d - q_1)^2 abR^3 S - \\ &- \frac{b_L^5 c_L}{32M^4} (M_F d - q_1)^2 aR^5 - \frac{b_L^5 c_L}{32M^4} (M_F d - q_1)^2 bR^4 S - \frac{b_L^5 c_L}{32M^3} (M_F d - q_1)^2 aR^3 T - \\ &- \frac{b_L^5 c_L}{32M^3} (M_F d - q_1)^2 bR^2 ST + \frac{b_L^2 c_L^2}{16M^2} (I^{cf} + I^{ct})(M_F d - q_1)^2 bR^2 + \\ &+ \frac{b_L^2 c_L^2}{16M^3} (I^{cf} + I^{ct})(M_F d - q_1)^2 a^2 R^2 \end{aligned}$$

$$Y^2 = \frac{b_i^2}{4M^2} (M_f d - q_i)^2 S^2$$

$$\begin{aligned} (I_{xz}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{zz}^{CM} &= \frac{c_d^2}{4M^2} (M_f d + q_i)^2 a^2 + \frac{b_i^2}{4M^2} (M_f d - q_i)^2 R^2 - \\ &- \frac{b_i c_i}{2M^2} (M_f d + q_i)(M_f d - q_i) aR - [I_{xx}^{CM}](I^{CF} + I^{CT}) - \frac{c_i^2}{4}(I^{CF} + I^{CT})b + \\ &+ \frac{c_i^2}{4M}(I^{CF} + I^{CM})b^2 + \frac{b_i c_i}{2M}(I^{CF} + I^{CT})bS + \frac{b_i^2}{4M}(I^{CF} + I^{CT})S^2 - \\ &- \frac{b_i^2}{4}(I^{CF} + I^{CT})T + \frac{b_i c_i}{2M}[I_{xx}^{CM}](aR + bS) + \frac{b_i c_i^3}{8M} abR + \frac{b_i c_i^3}{8M} b^2 S - \\ &- \frac{b_i c_i^3}{8M^2} (ab^2 R + b^3 S) - \frac{b_i^2 c_i^2}{4M^2} (abRS + b^2 S^2) - \\ &- \frac{b_i^2 c_i}{8M^2} (aRS^2 + bS^3) + \frac{b_i^2 c_i}{8M} (aRT + bST) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y^2 [(I_{xz}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{zz}^{CM}] &= \frac{b_i^2 c_i^2}{16M^4} (M_f d + q_i)^2 (M_f d - q_i)^2 a^2 S^2 + \\ &+ \frac{b_i^4}{16M^4} (M_f d - q_i)^4 R^2 S^2 - \frac{b_i^3 c_i}{8M^4} (M_f d + q_i)(M_f d - q_i)^3 aRS^2 - \\ &- \frac{b_i^2}{4M^2} [I_{xx}^{CM}](I^{CF} + I^{CT})(M_f d - q_i)^2 S^2 - \frac{b_i^2 c_i^2}{16M^2} (I^{CF} + I^{CT})(M_f d - q_i)^2 bS^2 + \\ &+ \frac{b_i^2 c_i^2}{16M^3} (I^{CF} + I^{CT})(M_f d - q_i)^2 b^2 S^2 + \frac{b_i^3 c_i}{8M^3} (I^{CF} + I^{CT})(M_f d - q_i)^2 bS^3 + \\ &+ \frac{b_i^4}{16M^3} (I^{CF} + I^{CT})(M_f d - q_i)^2 S^4 - \frac{b_i^4}{16M^2} (I^{CF} + I^{CT})(M_f d - q_i)^2 S^2 T + \\ &+ \frac{b_i^3 c_i}{8M^3} [I_{xx}^{CM}](M_f d - q_i)^2 (aRS^2 + bS^3) + \frac{b_i^3 c_i^3}{32M^3} (M_f d - q_i)^2 (abRS^2 + b^2 S^3) - \\ &- \frac{b_i^5 c_i}{32M^4} (M_f d - q_i)^2 (aRS^4 + bS^5) + \frac{b_i^5 c_i}{32M^3} (aRS^2 T + bS^3 T)(M_f d - q_i)^2 - \\ &- \frac{b_i^3 c_i^3}{32M^4} (M_f d - q_i)^2 (ab^2 RS^2 + b^3 S^3) - \frac{b_i^4 c_i^2}{16M^4} (M_f d - q_i)^2 (abRS^3 + b^2 S^4) \end{aligned}$$

$$2XY = \frac{b_1^2}{2M^2} (M_f d - q_1)^2 RS$$

$$\begin{aligned} I_{xy}^{CM} I_{xz}^{CM} - I_{yz}^{CM} I_{yz}^{CM} &= \frac{c_1^2}{4} (I^{CF} + I^{CT}) a + \frac{c_1^2}{4M} (I^{CF} + I^{CT}) ab + \\ &+ \frac{b_1 c_1}{4M} (I^{CF} + I^{CT}) (aS + bR) + \frac{b_1^2}{4M} (I^{CF} + I^{CT}) RS - \frac{b_1^2}{4} (I^{CF} + I^{CT}) U - \\ &- \frac{b_1 c_1^3}{8M} (a^2 R + abS) - \frac{b_1 c_1^3}{8M^2} (a^2 bR + ab^2 S) - \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^2} a^2 RS - \\ &- \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^2} (ab(R^2 + S^2) + b^2 RS) - \frac{b_1^3 c_1}{8M^2} (aR^2 S + bRS^2) + \\ &+ \frac{b_1^3 c_1}{8M} (aRU + bSU) - \frac{c_1^2}{4M^2} (M_f d + q_1)^2 ab + \\ &+ \frac{b_1 c_1}{4M^2} (M_f d + q_1)(M_f d - q_1)(aS + bR) - \frac{b_1^2}{4M^2} (M_f d - q_1)^2 RS \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2XY [I_{xy}^{CM} I_{xz}^{CM} - I_{yz}^{CM} I_{yz}^{CM}] &= \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^2} (I^{CF} + I^{CT}) (M_f d - q_1)^2 aRS + \\ &+ \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^3} (I^{CF} + I^{CT}) (M_f d - q_1)^2 abRS + \frac{b_1^3 c_1}{8M^3} (I^{CF} + I^{CT}) (M_f d - q_1)^2 aRS^2 + \\ &+ \frac{b_1^3 c_1}{8M^3} (I^{CF} + I^{CT}) (M_f d - q_1)^2 bR^2 S + \frac{b_1^4}{8M^3} (I^{CF} + I^{CT}) (M_f d - q_1)^2 R^2 S^2 - \\ &- \frac{b_1^4}{8M^2} (I^{CF} + I^{CT}) (M_f d - q_1)^2 RSU - \frac{b_1^3 c_1^3}{16M^3} (M_f d - q_1)^2 (a^2 R^2 S + abRS^2) - \\ &- \frac{b_1^3 c_1^3}{16M^4} (M_f d - q_1)^2 (a^2 bR^2 S + ab^2 RS^2) - \frac{b_1^4 c_1^2}{16M^4} (M_f d - q_1)^2 (a^2 + b^2) R^2 S^2 - \\ &- \frac{b_1^4 c_1^2}{16M^4} (M_f d - q_1)^2 ab(R^3 S + RS^3) - \frac{b_1^5 c_1}{16M^4} (M_f d - q_1)^2 (aR^3 S^2 + bR^2 S^3) + \\ &+ \frac{b_1^5 c_1}{16M^3} (M_f d - q_1)^2 (aR^2 SU + bRS^2 U) - \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^4} (M_f d + q_1)^2 (M_f d - q_1)^2 abRS + \\ &+ \frac{b_1^3 c_1}{8M^4} (M_f d + q_1)(M_f d - q_1)^3 (aRS^2 + bR^2 S) - \frac{b_1^4}{8M^4} (M_f d - q_1)^4 R^2 S^2 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich :

$$\begin{aligned}
 & X^2 [(I_{yz}^{CM})^2 - I_{yy}^{CM} I_{zz}^{CM}] + Y^2 [(I_{xz}^{CM})^2 - I_{xx}^{CM} I_{zz}^{CM}] + 2XY [I_{xy}^{CM} I_{zz}^{CM} - I_{xz}^{CM} I_{yz}^{CM}] = \\
 & = (I^{CF} + I^{CT}) \left\{ -\frac{b_1^2}{4M^2} [I_{xx}^{CM}] (M_f d - q_1)^2 (A^2 + B^2) + \frac{b_1^4}{16M^3} (M_f d - q_1)^2 (A^2 + B^2)^2 + \right. \\
 & \quad + \frac{b_1^4}{16M^2} (M_f d - q_1)^2 (3A^2 B - B^3) + \frac{b_1^2 c_1^2}{16M^3} (M_f d - q_1)^2 (aR + bS)^2 + \\
 & \quad + \frac{b_1^2 c_1^2}{16M^2} (M_f d - q_1)^2 (b(R^2 - S^2) + 2aRS) + \\
 & \quad \left. + \frac{b_1^3 c_1}{8M^3} (M_f d - q_1)^2 (A^2 + B^2)(aR + bS) \right\} + \\
 & + (M_f d - q_1)^2 \left\{ \frac{b_1^2 c_1^2}{16M^4} (M_f d + q_1)^2 (aS - bR)^2 + \frac{b_1^3 c_1}{8M^3} [I_{xx}^{CM}] (A^2 + B^2)(aR + bS) + \right. \\
 & \quad + \frac{b_1^2 c_1^3}{32M^3} (b(S^2 - R^2) - 2aRS)(aR + bS) - \\
 & \quad - \frac{b_1^3 c_1^3}{32M^4} (aR + bS)^3 - \frac{b_1^4 c_1^2}{16M^4} (A^2 + B^2)(aR + bS)^2 - \\
 & \quad - \frac{b_1^5 c_1}{32M^4} (A^2 + B^2)^2 (aR + bS) - \\
 & \quad \left. - \frac{b_1^5 c_1}{32M^3} (3A^2 B - B^3)(aR + bS) \right\}
 \end{aligned}$$

Folgende Umformungen wurden benutzt :

$$R^2 + S^2 = A^2 + B^2$$

$$(R^2 - S^2)T - 2RSU = 3A^2 B - B^3$$

$$\begin{aligned}
& [I_{xy}^{CM}]^2 - I_{xx}^{CM} I_{yy}^{CM}] = \frac{c_x^4}{16} a^2 + \frac{c_x^4}{16M^2} a^2 b^2 + \frac{b_x^2 c_x^2}{16M^2} (a^2 S^2 + b^2 R^2 + 2abRS) + \\
& + \frac{b_x^4}{16M^2} R^2 S^2 + \frac{b_x^4}{16} U^2 + \frac{c_x^4}{8M} a^2 b + \frac{b_x c_x^3}{8M} (a^2 S + abR) + \frac{b_x^2 c_x^2}{8M} aRS - \\
& - \frac{b_x^2 c_x^2}{8} aU + \frac{b_x c_x^3}{8M^2} (a^2 bS + ab^2 R) + \frac{b_x^2 c_x^2}{8M^2} abRS - \frac{b_x^2 c_x^2}{8M} abU + \\
& + \frac{b_x^3 c_x}{8M^2} (aRS^2 + bR^2 S) - \frac{b_x^3 c_x}{8M} (aSU + bRU) - \frac{b_x^4}{8M} RSU - \\
& - ([I_{xx}^{CM}]^2 - \frac{c_x^2}{4} [I_{xx}^{CM}] b + \frac{c_x^2}{4M} [I_{xx}^{CM}] b^2 + \frac{b_x c_x}{2M} [I_{xx}^{CM}] bS + \frac{b_x^2}{4M} [I_{xx}^{CM}] S^2 - \\
& - \frac{b_x^2}{4} [I_{xx}^{CM}] T + \frac{c_x^2}{4} [I_{xx}^{CM}] b + \frac{c_x^4}{16} b^2 - \frac{c_x^4}{16M} b^3 - \frac{b_x c_x^3}{8M} b^2 S - \frac{b_x^2 c_x^2}{16M} bS^2 + \\
& + \frac{b_x^3 c_x^2}{16} bT + \frac{c_x^2}{4M} [I_{xx}^{CM}] a^2 + \frac{c_x^4}{16M} a^2 b - \frac{c_x^4}{16M^2} a^2 b^2 - \frac{b_x c_x^3}{8M^2} a^2 bS - \\
& - \frac{b_x^2 c_x^2}{16M^2} a^2 S^2 + \frac{b_x^2 c_x^2}{16M} a^2 T + \frac{b_x c_x}{2M} [I_{xx}^{CM}] aR + \frac{b_x c_x^2}{8M} abR - \frac{b_x c_x^3}{8M^2} ab^2 R - \\
& - \frac{b_x^2 c_x^2}{4M^2} abRS - \frac{b_x^3 c_x}{8M^2} aRS^2 + \frac{b_x^3 c_x}{8M} aRT + \frac{b_x^2}{4M} [I_{xx}^{CM}] R^2 + \frac{b_x^2 c_x^2}{16M} bR^2 - \\
& - \frac{b_x^2 c_x^2}{16M^2} b^2 R^2 - \frac{b_x^3 c_x}{8M^2} bR^2 S - \frac{b_x^4}{16M^2} R^2 S^2 + \frac{b_x^4}{16M} R^2 T + \frac{b_x^2}{4} [I_{xx}^{CM}] T + \\
& + \frac{b_x^2 c_x^2}{16} bT - \frac{b_x^2 c_x^2}{16M} b^2 T - \frac{b_x^3 c_x}{8M} bST - \frac{b_x^4}{16M} S^2 T + \frac{b_x^4}{16} T^2 = \\
& = - ([I_{xx}^{CM}])^2 + \frac{b_x^4}{16} (A^2 + B^2) + \frac{c_x^4}{16} (a^2 + b^2) - \frac{b_x^4}{16M} (B^3 - 3A^2 B) - \\
& - \frac{c_x^4}{16M} (b^3 - 3ba^2) + \frac{c_x^2}{4M} [I_{xx}^{CM}] (a^2 + b^2) + \frac{b_x^2}{4M} [I_{xx}^{CM}] (A^2 + B^2) + \\
& + \frac{b_x c_x}{2M} [I_{xx}^{CM}] (bS + aR) - \frac{b_x^2 c_x^2}{8} (aU - bT) - \frac{b_x c_x^2}{8M} ((b^2 - a^2)S - 2abR) - \\
& - \frac{b_x^2 c_x^2}{8M} ((bS - aR)T + (aS + bR)U) - \frac{b_x^2 c_x^2}{16M} ((S^2 - R^2)b - 2aRS) - \\
& - \frac{b_x^2 c_x^2}{16M} ((b^2 - a^2)T + 2abU).
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[I_{xx}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM}] &= \frac{c_x}{2M} [I_{xx}^{CM}] (M_T d + q_1) a - \frac{c_x^3}{8M} (M_T d + q_1) ab - \frac{c_x^3}{8M^2} (M_T d + q_1) a^3 - \\
&- \frac{b_x c_x^2}{4M^2} (M_T d + q_1) a^2 R - \frac{b_x^2 c_x}{8M^2} (M_T d + q_1) a R^2 - \frac{b_x^2 c_x}{8M} (M_T d + q_1) a T - \\
&- \frac{b_x}{2M} [I_{xx}^{CM}] (M_F d - q_1) R + \frac{b_x c_x^2}{8M} (M_F d - q_1) b R + \frac{b_x c_x^2}{8M^2} (M_F d - q_1) a^2 R + \\
&+ \frac{b_x^2 c_x}{4M^2} (M_F d - q_1) a R^2 + \frac{b_x^3}{8M^2} (M_F d - q_1) R^3 + \frac{b_x^3}{8M} (M_F d - q_1) R T - \frac{c_x^3}{8M} (M_T d + q_1) ab \\
&- \frac{c_x^3}{8M^2} (M_T d + q_1) ab^2 - \frac{b_x c_x^2}{8M^2} (M_T d + q_1) (abS + b^2 R) - \frac{b_x^2 c_x}{8M^2} (M_T d + q_1) b RS + \\
&+ \frac{b_x^2 c_x}{8M} (M_T d + q_1) b U + \frac{b_x c_x^2}{8M} (M_F d - q_1) a S + \frac{b_x c_x^2}{8M^2} (M_F d - q_1) ab S + \\
&+ \frac{b_x^2 c_x}{8M^2} (M_F d - q_1) (a S^2 + b RS) + \frac{b_x^3}{8M^2} (M_F d - q_1) R S^2 - \frac{b_x^3}{8M} (M_F d - q_1) S U
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[I_{xx}^{CM} I_{yz}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{xz}^{CM}] &= \frac{c_x}{2M} [I_{xx}^{CM}] (M_T d + q_1) b + \frac{c_x^3}{8M} (M_T d + q_1) b^2 - \frac{c_x^3}{8M^2} (M_T d + q_1) b^3 - \\
&- \frac{b_x c_x^2}{4M^2} (M_T d + q_1) b^2 S - \frac{b_x^2 c_x}{8M^2} (M_T d + q_1) b S^2 + \frac{b_x^2 c_x}{8M} (M_T d + q_1) b T - \\
&- \frac{b_x}{2M} [I_{xx}^{CM}] (M_F d - q_1) S - \frac{b_x c_x^2}{8M} (M_F d - q_1) b S + \frac{b_x c_x^2}{8M^2} (M_F d - q_1) b^2 S + \\
&+ \frac{b_x^2 c_x}{4M^2} (M_F d - q_1) b S^2 + \frac{b_x^3}{8M^2} (M_F d - q_1) S^3 - \frac{b_x^3}{8M} (M_F d - q_1) S T - \\
&- \frac{c_x^3}{8M} (M_T d + q_1) a^2 - \frac{c_x^3}{8M^2} (M_T d + q_1) a^2 b - \frac{b_x c_x^2}{8M^2} (M_T d + q_1) (a^2 S + ab R) - \\
&- \frac{b_x^2 c_x}{8M^2} (M_T d + q_1) a RS + \frac{b_x^2 c_x}{8M} (M_T d + q_1) a U + \frac{b_x c_x^2}{8M} (M_F d - q_1) a R + \\
&+ \frac{b_x c_x^2}{8M^2} (M_F d - q_1) ab R + \frac{b_x^2 c_x}{8M^2} (M_F d - q_1) (a RS + b R^2) + \\
&+ \frac{b_x^3}{8M^2} (M_F d - q_1) R^2 S - \frac{b_x^3}{8M} (M_F d - q_1) R U
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& R[I_{xz}^{cm} I_{yy}^{cm} - I_{xy}^{cm} I_{yz}^{cm}] + S[I_{rx}^{cm} I_{yz}^{cm} - I_{rz}^{cm} I_{xy}^{cm}] = -\frac{b_1}{2M} [I_{xx}^{cm}] (M_f d - q_1) (A^2 + B^2) + \\
& + \frac{b_1^3}{8M} (M_f d - q_1) (3A^2 B - B^3) + \frac{b_1^3}{8M^2} (M_f d - q_1) (A^2 + B^2)^2 - \\
& - \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^2} (M_f d + q_1) (a^2 + b^2) (A^2 + B^2) + \left\{ \frac{c_1}{2M} [I_{xx}^{cm}] (M_f d + q_1) - \frac{c_1^3}{8M^2} (M_f d + q_1) (a^2 + b^2) - \right. \\
& - \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^2} (M_f d + q_1) (A^2 + B^2) + \frac{b_1^2 c_1^2}{4M^2} (M_f d - q_1) (A^2 + B^2) \left. \right\} (aR + bS) + \\
& + \frac{b_1 c_1^2}{8M^2} ((M_f d - q_1) - (M_f d + q_1)) (aR + bS)^2 - \\
& - \frac{b_1^2 c_1}{8M} (M_f d + q_1) [(aR - bS)T - (aS + bR)U] - \frac{c_1^3}{8M} (M_f d + q_1) [(a^2 - b^2)S + 2abR] + \\
& + \frac{b_1 c_1^2}{8M} (M_f d - q_1) [b(R^2 - S^2) + 2aRS]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& a[I_{xz}^{cm} I_{yy}^{cm} - I_{xy}^{cm} I_{yz}^{cm}] + b[I_{rx}^{cm} I_{yz}^{cm} - I_{rz}^{cm} I_{xy}^{cm}] = \\
& = \frac{c_1}{2M} [I_{xx}^{cm}] (M_f d + q_1) (a^2 + b^2) - \frac{c_1^3}{8M} (M_f d + q_1) (3a^2 b - b^3) - \\
& - \frac{c_1^3}{8M^2} (M_f d + q_1) (a^2 + b^2)^2 + \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^2} (M_f d - q_1) (a^2 + b^2) (A^2 + B^2) - \\
& - \left\{ \frac{b_1}{2M} [I_{xx}^{cm}] (M_f d - q_1) - \frac{b_1^3}{8M^2} (M_f d - q_1) (A^2 + B^2) - \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^2} (M_f d - q_1) (a^2 + b^2) + \right. \\
& + \frac{b_1 c_1^2}{4M^2} (M_f d + q_1) (a^2 + b^2) \left. \right\} (aR + bS) + \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^2} ((M_f d - q_1) - (M_f d + q_1)) (aR + bS)^2 + \\
& + \frac{b_1 c_1^2}{8M} (M_f d - q_1) [(a^2 - b^2)S + 2abR] + \frac{b_1^3}{8M} (M_f d - q_1) [(aR - bS)T - (aS + bR)U] - \\
& - \frac{b_1^2 c_1}{8M} (M_f d + q_1) [(a^2 - b^2)T - 2abU]
\end{aligned}$$

Es folgt :

$$\begin{aligned}
 & -I^{CT} \left\{ \frac{b_x}{2M} (M_F d - q_1) \left[R (I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM}) + S (I_{xx}^{CM} I_{yz}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{xz}^{CM}) \right] + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{c_x}{2M} (M_T d + q_1) \left[a (I_{xz}^{CM} I_{yy}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{yz}^{CM}) + b (I_{xx}^{CM} I_{yz}^{CM} - I_{xy}^{CM} I_{xz}^{CM}) \right] \right\} = \\
 & = -I^{CT} (M_F d - q_1)^2 \left\{ -\frac{b_x^2}{4M^2} [I_{xx}^{CM}] (A^2 + B^2) + \frac{b_x^4}{16M^2} (3A^2 B - B^3) + \right. \\
 & \quad + \frac{b_x^4}{16M^3} (A^2 + B^2)^2 + \frac{b_x^3 c_x}{8M^3} (A^2 + B^2) (aR + bS) + \\
 & \quad \left. + \frac{b_x^2 c_x^2}{16M^3} (aR + bS)^2 + \frac{b_x^2 c_x^2}{16M^2} (b(R^2 - S^2) + 2aRS) \right\} - \\
 & -I^{CT} (M_T d + q_1)^2 \left\{ \frac{c_x^2}{4M^2} [I_{xx}^{CM}] (a^2 + b^2) - \frac{c_x^4}{16M^2} (3a^2 b - b^3) - \right. \\
 & \quad - \frac{c_x^4}{16M^3} (a^2 + b^2)^2 - \frac{b_x c_x^3}{8M^3} (a^2 + b^2) (aR + bS) - \\
 & \quad \left. - \frac{b_x^2 c_x^2}{16M^3} (aR + bS)^2 + \frac{b_x^2 c_x^2}{16M^2} ((b^2 - a^2)T + 2abU) \right\}
 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die Determinante $\det G$:

$$\begin{aligned}
 \det G & = -\frac{b_x^3 c_x^3}{32M^4} (M_F d - q_1) (M_T d + q_1) (a^2 + b^2) (A^2 + B^2) (aR + bS) + \\
 & + \left\{ \left[\frac{b_x^3 c_x^2}{8M^3} [I_{xx}^{CM}] - \frac{b_x^2 c_x^4}{32M^4} (a^2 + b^2) - \frac{b_x^4 c_x^2}{32M^4} (A^2 + B^2) \right] (M_F d - q_1) (M_T d + q_1) - \right. \\
 & - \frac{b_x^2 c_x^2}{16M^2} [I_{xx}^{CM}]^2 + \frac{b_x^4 c_x^2}{256M^2} (A^2 + B^2) + \frac{b_x^2 c_x^6}{256M^2} (a^2 + b^2) - \frac{b_x^6 c_x^2}{256M^3} (B^3 - 3A^2 B) - \\
 & - \frac{b_x^2 c_x^6}{256M^3} (b^3 - 3a^2 b) + \frac{b_x^2 c_x^4}{64M^3} [I_{xx}^{CM}] (a^2 + b^2) + \frac{b_x^4 c_x^2}{64M^3} [I_{xx}^{CM}] (A^2 + B^2) \left. \right\} (aR + bS)^2 + \\
 & + \frac{b_x^2 c_x^2}{16M^4} (M_F d - q_1)^2 (M_T d + q_1)^2 (aS - bR)^2 - \\
 & - \frac{b_x^4 c_x^2}{32M^3} (M_F d - q_1) (M_T d + q_1) \left[(aR - bS)T - (aS + bR)U \right] (aR + bS) - \\
 & - \frac{b_x^2 c_x^4}{32M^3} (M_F d - q_1) (M_T d + q_1) \left[(a^2 - b^2)S + 2abR \right] (aR + bS) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left\{ \frac{b_1^3 c_1^3}{32 M^3} [I_{xx}^{CM}] - \frac{b_1^3 c_1^3}{32 M^4} (M_F d - q_1)(M_T d + q_1) \right\} (aR + bS)^3 - \\
& - \frac{b_1^4 c_1^4}{128 M^2} (aU - bT)(aR + bS)^2 - \frac{b_1^3 c_1^5}{128 M^3} [(b^2 - a^2)S - 2abR](aR + bS)^2 - \\
& - \frac{b_1^5 c_1^2}{128 M^2} [(bS - aR)T + (aS + bR)U](aR + bS)^2 - \\
& - \frac{b_1^4 c_1^4}{256 M^3} [(S^2 - R^2)b - 2aRS](aR + bS)^2 - \frac{b_1^4 c_1^4}{256 M^3} [(b^2 - a^2)T + 2abU](aR + bS)^2 - \\
& - I^{CF} (M_F d - q_1)^2 \left\{ \frac{b_1^2}{4 M^2} [I_{xx}^{CM}](A^2 + B^2) - \frac{b_1^4}{16 M^3} (A^2 + B^2)^2 - \frac{b_1^4}{16 M^2} (3A^2 B - B^3) - \right. \\
& - \frac{b_1^2 c_1^2}{16 M^3} (aR + bS)^2 - \frac{b_1^2 c_1^2}{16 M^2} [b(R^2 - S^2) + 2aRS] - \frac{b_1^3 c_1}{8 M^3} (A^2 + B^2)(aR + bS) \left. \right\} - \\
& - I^{CT} (M_T d - q_1)^2 \left\{ \frac{c_1^2}{4 M^2} [I_{xx}^{CM}](a^2 + b^2) - \frac{c_1^4}{16 M^2} (3a^2 b - b^3) - \frac{c_1^4}{16 M^3} (a^2 + b^2)^2 - \right. \\
& - \frac{b_1^2 c_1^2}{16 M^3} (aR + bS)^2 + \frac{b_1^2 c_1^2}{16 M^2} [(b^2 - a^2)T + 2abU] - \frac{b_1 c_1^3}{8 M^3} (a^2 + b^2)(aR + bS) \left. \right\} + \\
& + I^{CF} I^{CT} \left\{ [I_{xx}^{CM}]^2 - \frac{b_1^4}{16} (A^2 + B^2) - \frac{c_1^4}{16} (a^2 + b^2) + \frac{b_1^4}{16 M} (B^3 - 3A^2 B) + \frac{c_1^4}{16 M} (b^3 - 3a^2 b) - \right. \\
& - \frac{b_1^2}{4 M} [I_{xx}^{CM}](A^2 + B^2) - \frac{c_1^2}{4 M} [I_{xx}^{CM}](a^2 + b^2) - \frac{b_1 c_1}{2 M} [I_{xx}^{CM}](bS + aR) + \\
& + \frac{b_1^2 c_1^2}{8} (aU - bT) + \frac{b_1 c_1^2}{8 M} [(b^2 - a^2)S - 2abR] + \frac{b_1^3 c_1}{8 M} [(bS - aR)T + (aS + bR)U] \\
& \left. + \frac{b_1^2 c_1^2}{16 M} [(S^2 - R^2)b - 2aRS] + \frac{b_1^2 c_1^2}{16 M} [(b^2 - a^2)T + 2abU] \right\}
\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck lässt sich umordnen unter Benutzung der Formel :

$$(aS - bR)^2 = (a^2 + b^2)(A^2 + B^2) - (aR + bS)^2$$

$$\begin{aligned}
\det G(\alpha) &= [\det G] + \\
&+ \left\{ -\frac{b_1 c_1}{2M} [I_{xx}^{CM}] I^{CF} I^{CT} + \frac{b_1^3 c_1}{8M^3} I^{CF} (A^2 + B^2) (M_F d - q_1)^2 + \frac{b_1 c_1^3}{8M^3} I^{CT} (a^2 + b^2) (M_T d + q_1)^2 - \right. \\
&\quad \left. - \frac{b_1^3 c_1^3}{32M^4} (M_F d - q_1) (M_T d + q_1) (a^2 + b^2) (A^2 + B^2) \right\} \cdot [aR + bS] + \\
&+ \frac{b_1^2 c_1}{8} I^{CF} I^{CT} \cdot [aU - bT] + \\
&+ \frac{b_1 c_1^3}{8M} I^{CF} I^{CT} \cdot [(b^2 - a^2)S - 2abR] + \\
&+ \frac{b_1^3 c_1}{8M} I^{CF} I^{CT} \cdot [(bS - aR)T + (aS + bR)U] + \\
&+ \left\{ \frac{b_1^2 c_1^2}{16M} I^{CF} I^{CT} - \frac{b_1^2 c_1^2}{16M^2} I^{CF} (M_F d - q_1)^2 \right\} [(S^2 - R^2)b - 2aRS] + \\
&+ \left\{ \frac{b_1^2 c_1^2}{16M} I^{CF} I^{CT} - \frac{b_1^2 c_1^2}{16M^2} I^{CT} (M_T d + q_1)^2 \right\} [(b^2 - a^2)T + 2abU] + \\
&+ \left\{ -\frac{b_1^2 c_1^2}{16M^2} [I_{xx}^{CM}]^2 + \frac{b_1^2 c_1^2}{8M^3} [I_{xx}^{CM}] (M_F d - q_1) (M_T d + q_1) - \frac{b_1^2 c_1^2}{16M^4} (M_F d - q_1)^2 (M_T d + q_1)^2 + \right. \\
&\quad + \frac{b_1^2 c_1^4}{256M^2} ((a^2 + b^2) - \frac{1}{M} (b^3 - 3a^2 b)) + \frac{b_1^2 c_1^2}{256M^2} ((A^2 + B^2) - \frac{1}{M} (B^3 - 3A^2 B)) + \\
&\quad + \frac{b_1^2 c_1^2}{64M^3} [I_{xx}^{CM}] (c_1^2 (a^2 + b^2) + b_1^2 (A^2 + B^2)) + \\
&\quad + \frac{b_1^2 c_1^2}{16M^3} I^{CF} (M_F d - q_1)^2 + \frac{b_1^2 c_1^2}{16M^3} I^{CT} (M_T d + q_1)^2 - \\
&\quad \left. - \frac{b_1^2 c_1^2}{16M^3} (M_F d - q_1) (M_T d + q_1) \left(\frac{b_1^2}{2M} (A^2 + B^2) + \frac{c_1^2}{2M} (a^2 + b^2) \right) \right\} [aR + bS]^2 - \\
&- \frac{b_1^4 c_1^2}{32M^3} (M_F d - q_1) (M_T d + q_1) [(aR - bS)T - (aS + bR)U] \cdot [aR + bS] - \\
&- \frac{b_1^2 c_1^4}{32M^3} (M_F d - q_1) (M_T d + q_1) [(a^2 - b^2)S + 2abR] [aR + bS] + \\
&+ \frac{b_1^3 c_1^3}{32M^3} ([I_{xx}^{CM}] - \frac{1}{M} (M_F d - q_1) (M_T d + q_1)) [aR + bS]^3 -
\end{aligned}$$

$$-\frac{b_1^4 c_1^4}{128 M^2} [aU - bT] \cdot [aR + bS]^2 -$$

$$-\frac{b_1^3 c_1^5}{128 M^3} [(b^2 - a^2)S - 2abR] \cdot [aR + bS]^2 -$$

$$-\frac{b_1^5 c_1^3}{128 M^3} [(bS - aR)T + (aS + bR)U] \cdot [aR + bS]^2 -$$

$$-\frac{b_1^4 c_1^4}{256 M^3} [(S^2 - R^2)b - 2aRS] [aR + bS]^2 -$$

$$-\frac{b_1^4 c_1^4}{256 M^3} [(b^2 - a^2)T + 2abU] \cdot [aR + bS]^2$$

(A1.1)

Es gelten die folgenden Abkürzungen :

CM = Massenschwerpunkt des ganzen Moleküls

CT = " " Rotors

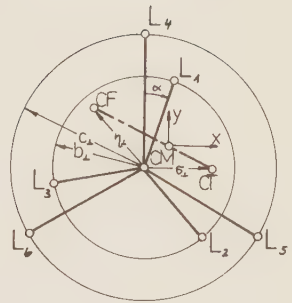
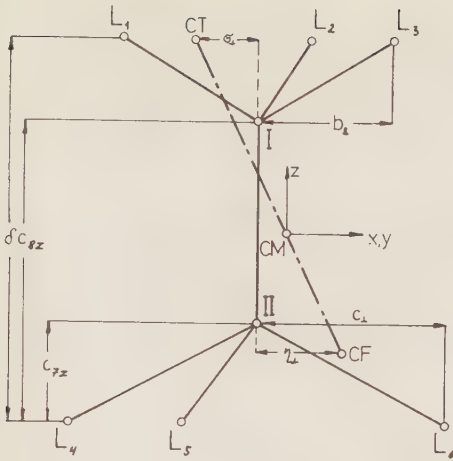
CF = " " Molekülrests

$$\begin{aligned} [\det G] = & \frac{b_1^2 c_1^2}{16 M^4} (M_f d - q_1)^2 (M_f d + q_1)^2 (a^2 + b^2) / (A^2 + B^2) + \\ & + I^{CF} I^{CT} \left\{ [I_{xx}^{CM}]^2 - \frac{b_1^4}{16} (A^2 + B^2) - \frac{c_1^4}{16} (a^2 + b^2) + \frac{b_1^4}{16 M} (B^3 - 3A^2 B) + \frac{c_1^4}{16 M} (b^3 - 3a^2 b) - \right. \\ & \left. - [I_{xx}^{CM}] \left(\frac{b_1^2}{4 M} (A^2 + B^2) + \frac{c_1^2}{4 M} (a^2 + b^2) \right) \right\} + \\ & + \frac{b_1^2}{4 M^2} I^{CF} (M_f d - q_1)^2 \left\{ - [I_{xx}^{CM}] (A^2 + B^2) + \frac{b_1^2}{4 M} (A^2 + B^2)^2 + \frac{b_1^2}{4} (3A^2 B - B^3) \right\} + \\ & + \frac{c_1^2}{4 M^2} I^{CT} (M_f d + q_1)^2 \left\{ - [I_{xx}^{CM}] (a^2 + b^2) + \frac{c_1^2}{4 M} (a^2 + b^2)^2 + \frac{c_1^2}{4} (3a^2 b - b^3) \right\}. \end{aligned}$$

$$[I_{xx}^{CM}] = \frac{b_1^2}{2} M_f + \frac{c_1^2}{2} \tilde{M}_f + \frac{M_{red}}{M_f^2} (M_f d - q_1)^2 + q_2 > 0$$

$$I^{CT} = b_1^2 M_f - \sigma_1^2 \frac{M_f^2}{M} > 0$$

$$I^{CF} = c_1^2 \tilde{M}_f - \eta_1^2 \frac{M_f^2}{M} > 0$$



Skizze A11

(m_g bzw. m_f ist die Masse im Zentrum I bzw. II)

Rotor	Molekülrest
$M_T = m_1 + m_2 + m_3$	$\tilde{M}_F = m_4 + m_5 + m_6$
$\sigma_z^2 = \frac{b_z^2}{4M_T} (A^2 + B^2)$	$M_F = \tilde{M}_F + m_7 + m_8$
$A = \sqrt{3} (m_2 - m_3)$	$\eta_z^2 = \frac{c_z^2}{4M_F} (a^2 + b^2)$
$B = 2m_1 - m_2 - m_3$	$a = \sqrt{3} (m_5 - m_6)$
	$b = 2m_4 - m_5 - m_6$

$$M = M_T + M_F$$

$$M_{red} = \frac{M_T \cdot M_F}{M}$$

$$q_1 = m_7 c_{7z} + m_8 c_{8z} > 0$$

$$q_2 = m_7 c_{7z}^2 + m_8 c_{8z}^2 - \frac{q_1^2}{M_F} > 0$$

$$R = B \sin \alpha + A \cos \alpha$$

$$T = B \cos 2\alpha + A \sin 2\alpha$$

$$S = B \cos \alpha - A \sin \alpha$$

$$U = B \sin 2\alpha - A \cos 2\alpha$$

Die Konstanten $\varpi_1, \eta_1, M_T, M_F, q_1$ und die daraus zusammengesetzten Konstanten I^{CF} , I^{CT} , $[I_{xx}^{CM}]$, $[\det(G)]$, M , M_{red} , q_1 sind absolute Invarianten unter den Operationen der Gruppe H . Man erkennt, daß der Ausdruck (A1.1) für $\det(G)$ von folgender Gestalt ist :

$$\det G(\alpha) = [\det G] \left\{ 1 + \sum_i^{1,45} t_i \cdot \Delta_i(\alpha) \right\} \quad (A1.2)$$

Wobei die Funktionen t_i absolut-invariant sind, während die Funktionen Δ_i vom Winkel α abhängen und nur aus Differenzen der Ligandenmassen aufgebaut sind. Mit den in (6.13) und (6.19) eingeführten Größen (vgl. (6.20)) :

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}(A^2 + B^2) \quad , \quad \varphi_3 = \frac{1}{4}(B^3 - 3A^2B)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(a^2 + b^2) \quad , \quad \phi_3 = \frac{1}{4}(b^3 - 3a^2b)$$

gilt :

$$t_1 = \frac{1}{[\det G]} \left\{ -\frac{b_A c_A}{2M} [I_{xx}^{CM}] I^{CT} I^{CF} + \frac{b_A^3 c_A}{4M^3} I^{CF} \varphi_2 (M_F d - q_1)^2 + \frac{b_A c_A^3}{4M^3} I^{CT} \phi_2 (M_T d + q_1)^2 - \right. \\ \left. - \frac{b_A^3 c_A^3}{8M^4} (M_F d - q_1)(M_T d + q_1) \varphi_2 \phi_2 \right\}$$

$$t_2 = \frac{1}{[\det G]} \cdot \frac{b_A^2 c_A^2}{8} I^{CF} I^{CT}$$

$$t_3 = \frac{1}{[\det G]} \cdot \frac{b_A c_A^3}{8M} I^{CF} I^{CT}$$

$$t_4 = \frac{1}{[\det G]} \cdot \frac{b_A^3 c_A}{8M} I^{CF} I^{CT}$$

$$t_5 = \frac{1}{[\det G]} \cdot \frac{b_A^2 c_A^2}{16M} I^{CF} \left\{ I^{CT} - \frac{1}{M} (M_F d - q_1)^2 \right\}$$

$$t_6 = \frac{1}{[\det G]} \cdot \frac{b_A^2 c_A^2}{16M} I^{CT} \left\{ I^{CF} - \frac{1}{M} (M_T d + q_1)^2 \right\}$$

$$t_7 = \frac{1}{[\det G]} \cdot \frac{b_A^2 c_A^2}{16M^2} \left\{ -([I_{xx}^{CM}] - \frac{(M_F d - q_1)(M_T d + q_1)}{M})^2 + \frac{1}{M} (I^{CF} (M_F d - q_1)^2 + I^{CT} (M_T d + q_1)^2) + \right. \\ \left. + \frac{c_A^2}{8} (\phi_2 - \frac{2}{M} \phi_3) + \frac{b_A^2}{8} (\varphi_2 - \frac{2}{M} \varphi_3) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2M} (b_A^2 \varphi_2 + c_A^2 \phi_2) ([I_{xx}^{CM}] - \frac{2}{M} (M_F d - q_1)(M_T d + q_1)) \right\}$$

$$t_8 = \frac{1}{[\det G]} \cdot \frac{b_1^5 c_1^2}{32 M^3} (M_F d - q_1)(M_T d + q_1)$$

$$t_9 = \frac{1}{[\det G]} \cdot \frac{b_1^2 c_1^4}{32 M^3} (M_F d - q_1)(M_T d + q_1)$$

$$t_{10} = \frac{1}{[\det G]} \cdot \frac{b_1^3 c_1^3}{32 M^3} \left\{ [I_{xx}^{CM}] - \frac{1}{M} (M_F d - q_1)(M_T d + q_1) \right\}$$

$$t_{11} = \frac{-1}{[\det G]} \cdot \frac{b_1^4 c_1^4}{128 M^2}$$

$$t_{12} = \frac{-1}{[\det G]} \cdot \frac{b_1^2 c_1^5}{128 M^3}$$

$$t_{13} = \frac{-1}{[\det G]} \cdot \frac{b_1^5 c_1^3}{128 M^3}$$

$$t_{14} = \frac{-1}{[\det G]} \cdot \frac{b_1^4 c_1^4}{256 M^3}$$

$$t_{15} = \frac{-1}{[\det G]} \cdot \frac{b_1^4 c_1^4}{256 M^3}$$

(A1.3)

Für die Darstellung der Funktionen $\Delta_i(\alpha)$ erweisen sich folgende Abkürzungen als geeignet :

$$\zeta_1(\alpha) = (aB - bA)$$

$$\zeta_2(\alpha) = (aA + bB)$$

$$\zeta_3(\alpha) = (a^2 - b^2)B + 2abA$$

$$\zeta_4(\alpha) = (a^2 - b^2)A - 2abB$$

$$\zeta_5(\alpha) = (A^2 - B^2)b + 2ABa$$

$$\zeta_6(\alpha) = (A^2 - B^2)a - 2ABb$$

(A1.4)

Mit :

$$\chi_1 = (m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_2 - m_3) = \frac{1}{12\sqrt{2}} \cdot (3AB^2 - A^3)$$

$$\chi_2 = (m_4 - m_5)(m_4 - m_6)(m_5 - m_6) = \frac{1}{12\sqrt{2}} \cdot (3ab^3 - a^3)$$

folgen die Relationen :

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 = 4\varphi_2 \phi_2$$

$$\xi_1 \xi_6 + \xi_2 \xi_5 = -8\varphi_3 \cdot \phi_2$$

$$\xi_3^2 + \xi_4^2 = 8\varphi_2 \cdot \phi_2^2$$

$$\xi_1 \xi_4 - \xi_2 \xi_3 = 8\varphi_2 \cdot \phi_3$$

$$\xi_5^2 + \xi_6^2 = 8\varphi_2^2 \cdot \phi_2$$

$$\xi_3 \xi_5 - \xi_4 \xi_6 = 16(\varphi_3 \phi_3 - 27\chi_1 \chi_2)$$

(A1.5)

$$\Delta_1(\alpha) = (aR + bS) = \xi_1 \sin \alpha + \xi_2 \cos \alpha$$

$$\Delta_2(\alpha) = (aU - bT) = \xi_1 \sin 2\alpha - \xi_2 \cos 2\alpha$$

$$\Delta_3(\alpha) = (b^2 - a^2)S - 2abR = -\xi_3 \cos \alpha + \xi_4 \sin \alpha$$

$$\Delta_4(\alpha) = (bS - aR)T + (aS + bR)U = -\xi_5 \cos \alpha - \xi_6 \sin \alpha$$

$$\Delta_5(\alpha) = (S^2 - R^2)b - 2aRS = -\xi_5 \cos 2\alpha + \xi_6 \sin 2\alpha$$

$$\Delta_6(\alpha) = (b^2 - a^2)T + 2abU = -\xi_3 \cos 2\alpha - \xi_4 \sin 2\alpha$$

$$\Delta_7(\alpha) = (aR + bS)^2 = \Delta_1^2$$

$$\Delta_8(\alpha) = [(bS - aR)T + (aS + bR)U](aR + bS) = \Delta_1 \cdot \Delta_4$$

$$\Delta_9(\alpha) = [(b^2 - a^2)S - 2abR](aR + bS) = \Delta_1 \cdot \Delta_3$$

$$\Delta_{10}(\alpha) = (aR + bS)^3 = \Delta_1^3$$

$$\Delta_{11}(\alpha) = (aU - bT)(aR + bS)^2 = \Delta_1^2 \cdot \Delta_2$$

$$\Delta_{12}(\alpha) = [(b^2 - a^2)S - 2abR](aR + bS)^2 = \Delta_1^2 \Delta_3$$

$$\Delta_{13}(\alpha) = [(bS - aR)T + (aS + bR)U] \cdot (aR + bS)^2 = \Delta_1^2 \cdot \Delta_4$$

$$\Delta_{14}(\alpha) = [(S^2 - R^2)b - 2aRS] \cdot (aR + bS)^2 = \Delta_1^2 \cdot \Delta_5$$

$$\Delta_{15}(\alpha) = [(b^2 - a^2)T + 2abU] \cdot (aR + bS)^2 = \Delta_1^2 \cdot \Delta_6$$

(A1.6)

Die 15 Funktionen $\Delta_1(\alpha), \dots, \Delta_{15}(\alpha)$ sind durch die 6 verschiedenen Funktionen $\xi_1, \dots, \xi_6$ bestimmt, welche selbst wiederum über A, B und a, b durch die x,y-Koordinaten der Schwerpunkte CT und CF (entsprechend (4.3), (4.9)) bestimmt sind.

Die Funktionen $\Delta_1(\alpha), \dots, \Delta_{15}(\alpha)$ sind Polynome in den Massendifferenzen. Sei g der Grad in den Differenzen der m_1, m_2, m_3 und g' der Grad in den Differenzen der m_4, m_5, m_6 , dann gilt :

Funktion	g	g'
$\Delta_1(\alpha)$	1	1
$\Delta_2(\alpha)$	1	1
$\Delta_3(\alpha)$	1	2
$\Delta_4(\alpha)$	2	1
$\Delta_5(\alpha)$	2	1
$\Delta_6(\alpha)$	1	2
$\Delta_7(\alpha) = \Delta_1^2$	2	2
$\Delta_8(\alpha) = \Delta_1 \cdot \Delta_4$	3	2
$\Delta_9(\alpha) = \Delta_1 \cdot \Delta_3$	2	3
$\Delta_{10}(\alpha) = \Delta_1^3$	3	3
$\Delta_{11}(\alpha) = \Delta_1^2 \cdot \Delta_2$	3	3
$\Delta_{12}(\alpha) = \Delta_1^2 \cdot \Delta_3$	3	4
$\Delta_{13}(\alpha) = \Delta_1^2 \cdot \Delta_4$	4	3
$\Delta_{14}(\alpha) = \Delta_1^2 \cdot \Delta_5$	4	3
$\Delta_{15}(\alpha) = \Delta_1^2 \cdot \Delta_6$	3	4

(A1.7)

A2.0

Mit dem Operator P_1 nach (6.8) lassen sich die folgenden Beziehungen ableiten ($\mu \geq 2, \nu \geq 2$):

$$P_1 \lambda_1^\mu \lambda_2^\nu = \lambda_1^\mu \lambda_2^\nu - \lambda_1^\nu \lambda_2^\mu + \lambda_2^\mu \lambda_3^\nu - \lambda_2^\nu \lambda_3^\mu + \lambda_3^\mu \lambda_1^\nu - \lambda_3^\nu \lambda_1^\mu =$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \lambda_1^\mu & \lambda_2^\mu & \lambda_3^\mu \\ \lambda_1^\nu & \lambda_2^\nu & \lambda_3^\nu \end{vmatrix}$$

Die Determinante lässt sich mit Hilfe elementarer Regeln umformen:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \lambda_1^\mu & \lambda_2^\mu & \lambda_3^\mu \\ \lambda_1^\nu & \lambda_2^\nu & \lambda_3^\nu \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \lambda_1^\mu - \lambda_3^\mu & \lambda_2^\mu - \lambda_3^\mu & \lambda_3^\mu \\ \lambda_1^\nu - \lambda_3^\nu & \lambda_2^\nu - \lambda_3^\nu & \lambda_2^\nu \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda_1^\mu - \lambda_3^\mu & \lambda_2^\mu - \lambda_3^\mu \\ \lambda_1^\nu - \lambda_3^\nu & \lambda_2^\nu - \lambda_3^\nu \end{vmatrix}$$

Es gilt:

$$(\lambda_i^\mu - \lambda_j^\mu) : (\lambda_i^\nu - \lambda_j^\nu) = \lambda_i^{\mu-\nu} + \lambda_i^{\mu-2} \lambda_j + \dots + \lambda_j^{\mu-\nu} =$$

$$= \sum_p \lambda_i^{\mu-\nu-p} \lambda_j^p$$

Damit folgt:

$$P_1 \lambda_1^\mu \lambda_2^\nu = (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3) \cdot \begin{vmatrix} \lambda_1^{\mu-1} + \lambda_1^{\mu-2} \lambda_3 + \dots + \lambda_3^{\mu-1} & \lambda_2^{\mu-1} + \lambda_2^{\mu-2} \lambda_3 + \dots + \lambda_3^{\mu-1} \\ \lambda_1^{\nu-1} + \lambda_1^{\nu-2} \lambda_3 + \dots + \lambda_3^{\nu-1} & \lambda_2^{\nu-1} + \lambda_2^{\nu-2} \lambda_3 + \dots + \lambda_3^{\nu-1} \end{vmatrix}$$

$$= (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3) \cdot \begin{vmatrix} (\lambda_1^{\mu-1} - \lambda_2^{\mu-1}) + (\lambda_1^{\mu-2} - \lambda_2^{\mu-2}) \lambda_3 + \dots + (\lambda_1 - \lambda_2) \lambda_3^{\mu-2} & \lambda_2^{\mu-1} + \dots \\ (\lambda_1^{\nu-1} - \lambda_2^{\nu-1}) + (\lambda_1^{\nu-2} - \lambda_2^{\nu-2}) \lambda_3 + \dots + (\lambda_1 - \lambda_2) \lambda_3^{\nu-2} & \lambda_2^{\nu-1} + \dots \end{vmatrix}$$

$$= (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3) \cdot \begin{vmatrix} \sum_p \lambda_3^p & \sum_q \lambda_1^{\mu-p-2} \lambda_2^{\mu-p-q-2} \lambda_3^q \\ \sum_p \lambda_3^p & \sum_q \lambda_1^{\nu-p-2} \lambda_2^{\nu-p-q-2} \lambda_3^q \end{vmatrix}$$

$$= (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3) \cdot \begin{vmatrix} \sum_p \lambda_2^{\mu-p-1} \lambda_3^p & \sum_p \lambda_2^{\nu-p-1} \lambda_3^p \end{vmatrix}$$

$$P_1 \lambda_1^\mu \lambda_2^\nu = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \begin{vmatrix} \sum_p^{\mu-2} \lambda_3^p & \sum_q^{\mu-p-2} \lambda_1^{\mu-p-q-2} \lambda_2^q & \sum_p^{\mu-1} \lambda_2^{\mu-p-1} \lambda_3^p \\ \sum_p^{\nu-2} \lambda_3^p & \sum_q^{\nu-p-2} \lambda_1^{\nu-p-q-2} \lambda_2^q & \sum_p^{\nu-1} \lambda_2^{\nu-p-1} \lambda_3^p \end{vmatrix}$$

$\mu \geq 2, \nu \geq 2$

$$P_1 \lambda_1^2 \lambda_2 = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (\text{A2.1})$$

Sei $\mu \geq 2, \nu = 1$, dann gilt:

$$P_1 \lambda_1^\mu \lambda_2^\nu = (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3) \begin{vmatrix} (\lambda_1^{\mu-1} - \lambda_2^{\mu-1}) + (\lambda_1^{\mu-2} - \lambda_2^{\mu-2})\lambda_3 + \dots & \lambda_2^{\mu-1} + \dots + \lambda_3^{\mu-1} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \cdot \sum_p^{\mu-2} \lambda_3^p \sum_q^{\mu-p-2} \lambda_1^{\mu-p-q-2} \lambda_2^q$$

Falls man definiert, daß Summanden mit negativem Summationsindex keinen Beitrag liefern, gilt Formel (A2.1) für $\mu \geq 1, \nu \geq 1$.

$\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ und $P_1 \lambda_1^\mu \lambda_2^\nu$ transformieren sich nach der alternierenden Darstellung der Gruppe H_1 (vgl. (1.5)), daher transformiert sich der Faktor

$$\Omega_{\mu\nu}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \equiv \begin{vmatrix} \sum_p^{\mu-2} \lambda_3^p & \sum_q^{\mu-p-2} \lambda_1^{\mu-p-q-2} \lambda_2^q & \sum_p^{\mu-1} \lambda_2^{\mu-p-1} \lambda_3^p \\ \sum_p^{\nu-2} \lambda_3^p & \sum_q^{\nu-p-2} \lambda_1^{\nu-p-q-2} \lambda_2^q & \sum_p^{\nu-1} \lambda_2^{\nu-p-1} \lambda_3^p \end{vmatrix} \quad (\text{A2.2})$$

nach der identischen Darstellung der Gruppe H_1 . Es gilt demnach insgesamt:

$$P_1 \lambda_1^\mu \lambda_2^\nu = \chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \cdot \Omega_{\mu\nu}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (\text{A2.3})$$

Literaturverzeichnis

- | | |
|---|--|
| 1 Lin, C.C., C.R. Quade | J. Chem. Phys. <u>38</u> (1963) 540 |
| 2 Quade, C.R. | " " " <u>44</u> (1966) 2512 |
| 3 Quade, C.R. | " " " <u>47</u> (1968) 1073 |
| 4 Eidinoff, M.L., J.G. Aston | " " " <u>3</u> (1935) 379 |
| 5 Kassel, L.S. | " " " <u>3</u> (1935) 326 |
| 6 Kassel, L.S. | " " " <u>4</u> (1936) 276 |
| 7 Pitzer, K.S., W.D. Gwinn | " " " <u>10</u> (1942) 428 |
| 8 Pitzer, K.S. | " " " <u>14</u> (1946) 239 |
| 9 Kilpatrick, J.E., K.S. Pitzer | " " " <u>17</u> (1949) 1064 |
| 10 Crawford, B.L. | " " " <u>8</u> (1940) 273 |
| 11 Price, D. | " " " <u>9</u> (1941) 807 |
| 12 Wilson, E.B. | Adv. Chem. Phys. <u>II</u> (1959) 367 |
| 13 Dreizler, H. | Fortschr. Chem. Forschung <u>10</u> (1968) 59 |
| 14 Bauder, A., E. Mathieu, R. Mayer,
M. Ribeaud, H. Hs. Günthard | Mol. Phys. <u>15</u> (1968) 597 |
| 15 Eliel, E.L. | Stereochemistry of Carbon Compound
McGraw-Hill, New York 1962 |
| 16 Eliel, E.L., N.L. Allinger,
S.J. Angyal, G.A. Morrison | Conformational Analysis
Interscience Publ., New York 1966 |
| 17 Mizushima, M. | Structure of Molecules and
Internal Rotation
Academic Press, New York 1954 |
| 18 Binsch, G. | Topics Stereochem. <u>3</u> (1968) 97 |
| 19 Pauling, L. | The Nature of the Chemical Bond
Cornell Univ. Press, Ithaca 1960 |
| 20 Scott, R.A., H.A. Scheraga | J. Chem. Phys. <u>42</u> (1965) 2209 |
| 21 Cignitti, M., T.L. Allen | J. Am. Chem. Soc. <u>91</u> (1969) 1292 |
| 22 Wollrab, J.E. | Rotational Spectra and Molecular
Structure
Academic Press, New York 1967 |
| 23 Burckhard, D.G., J.C. Irvin | J. Chem. Phys. <u>23</u> (1955) 1405 |
| 24 Gordon, M.S. | J. Am. Chem. Soc. <u>91</u> (1969) 3122 |
| 25 Wilson, E.B., J.C. Decius,
P.C. Cross | Molecular Vibrations
McGraw-Hill, New York 1955 |

- 26 Schur, I., H. Grunski Vorlesungen über Invariantentheorie
Springer Verlag, Berlin 1968
- 27 Abramowitz, M., I. Stegun Handbook of Mathematical Functions
Dover, New York 1965
- 28 Pitzer, K. S. J. Chem. Phys. 23 (1955) 1735
- 29 Weyl, H. The Classical Groups
Princeton Univ. Press,
Princeton 1946
- 30 Haase, D. Quantenmechanische Behandlung der
Natürlichen optischen Aktivität,
Diss. Freie Universität Berlin
von 1970
- 31 Ruch, E., I. Ugi Topics Stereochem. 4 (1969)
- 32 Ruch, E., I. Ugi Theor. Chim. Acta 4 (1966) 287
- 33 Ruch, E., A. Schönhofer " " " 10 (1968) 91
- 34 Ruch, E., A. Schönhofer " " " 19 (1970) 225
- 35 Ruch, E. " " " 11 (1968) 183
- 36 Wolkenstein, W. M. Configurational Statistics of
Polymeric Chains
Interscience Publ., New York 1963
- 37 Morino, J., I. Miyagawa, J. Chem. Phys. 20 (1952) 1976
A. Wada Adv. Chem. Phys. Vol. XII (1967)
- 38 Mason, E. A., L. Monchick " " " " II (1959)
- 39 Pitzer, K. S. J. Chem. Phys. 22 (1954) 522
- 40 Mason, E. A., W. E. Rice " " " 37 (1963) 2100
- 41 Salem, L. " " " 43 (1965) 2564
- 42 Wilson, J. N. Mol. Phys. 3 (1960) 441
- 43 Salem, L. J. Chem. Phys. 20 (1952) 1812
- 44 Hornig, J. F., J. O. Hirschfelder " " " 6 (1938) 896
- 45 Margenau, H. Z. Phys. 33 (1932) 57
- 46 Kirkwood, J. G. Molekülstruktur
Springer Verlag, Berlin 1967
- 47 Stuart, H. A. Helv. Chim. Acta 36 (1953) 308
- 48 Prelog, V.

Lebenslauf

Am 7.2.1940 wurde ich, Dirk Meinköhn, als Sohn von Hans Meinköhn und seiner Ehefrau Greta Meinköhn, geb. Jacobs, in Hamburg geboren.

Ab Ostern 1946 besuchte ich die Grundschule Hamburg-Langenhorn, ab Ostern 1952 das Gymnasium für Jungen im Alstertal (Hamburg). Nach Abschluß der 10. Klasse entschied ich mich für den sprachlichen Zweig dieses Gymnasiums und legte dort am 6.2.1959 die Reifeprüfung ab.

Am 16.10.1959 immatrikulierte ich mich an der Technischen Universität Berlin in der Fakultät für Maschinenwesen und legte dort am 19.6.1962 die Diplom-Vorprüfung ab. Am 14.9.1962 wechselte ich zur Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin über und legte dort am 25.10.1967 die Diplom-Hauptprüfung ab. Die Diplomarbeit mit dem Thema: "Der allgemeine Zusammenhang zwischen Spannungs- und Deformationstensor nach Serrin"

verfaßte ich unter Anleitung von Prof.Dr.M.Päsler, Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Berlin.

Seit dem 1.1.1968 arbeite ich als wissenschaftlicher Assistent bei Prof.Dr.E.Ruch, Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin.

Meine akademischen Lehrer waren die folgenden Professoren :

Physik: M.Päsler, A.Haug, E.Ruch, A.Schönhofer, H.Boersch,
H.Gobrecht

Mechanik: I.Szabò, K.-A.Reckling

Mathematik: W.Haack, E.Mohr, G.Hellwig, K.Leichtweiß,
A.Dinghas .

